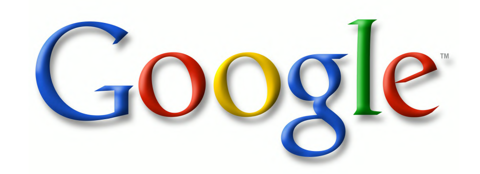








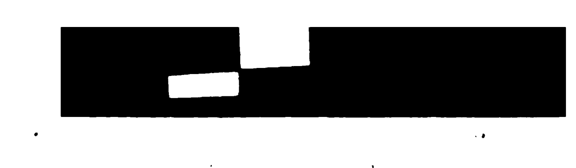




[redacted]

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXI.



ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

ZWEITE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ERSTER BAND.

NEBST VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1834.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

31

EINUNDDREISSIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SIEBENTER.

NEBST VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1834.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

[redacted]

Inhalt

des Bandes XXXI der Annalen der Physik und Chemie.

[redacted]

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXI.



darin verbreiteten Phosphordampf um $\frac{1}{40}$ seines Vo
mens ausgedehnt sey. Diese Angabe hielt mich lan
Zeit von der Anwendung des Phosphors ab. Denn we
dieses wirklich so wäre, und wenn, wie zugleich als zie
lich gewiſs anzunehmen, diese Ausdehnung mit der Te
peratur variirte, so ist leicht einzusehen, daſs hierdur
solche Abweichungen in die Resultate gebracht würd
daſs von keiner groſsen Genauigkeit die Rede seyn könn
Da jedoch Berthollet die Versuche, auf welche
seine Annahme stützt, nicht näher beschreibt, sonde
(a. a. O.) nur sagt: *„l'expérience m'appris qu'il fall
retrancher $\frac{1}{40}$ du volume du gaz"* und Parrot [1]) ge
dezu behauptet, daſs der im Stickstoffgas aufgelöste Ph
phordampf dessen Volumen nicht ändere [2]), so fand i
darin eine Veranlassung, die Sache genauer zu unt
suchen.

Ich bereitete mir zu diesem Ende reines Stickg
indem ich aus einem kleinen Gasbehälter [3]) atmosph
rische Luft durch Quecksilber austreiben lieſs, diesel
zuerst durch Chlorcalcium, dann durch glühendes Eise
pulver leitete, wie ich solches zu meinen früheren Ve
suchen gebraucht hatte. Die so von allem Sauersto
befreite Luft wurde in einer graduirten Röhre über Quec
silber aufgefaſst, und mit Beobachtung der Temperat
und des Druckes genau gemessen. Hierauf brachte i
ein sorgfältig abgetrocknetes Stückchen Phosphor in di
selbe, und lieſs den Apparat stehen. Nach einiger Z
wurde der Phosphor herausgenommen, und das Gas g
nau gemessen. Sein Volumen fand sich unveränd

1) Gilb. Annalen, X. 206.

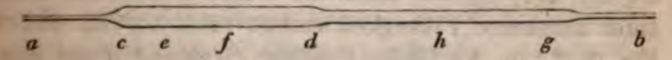
2) Dagegen beobachtete er die Bildung flüchtiger Säure bei d
Phosphor-Eudiometer, und bestimmte die Menge des hier
verwendeten Sauerstoffes auf 0,075 des überhaupt absorbirt
welche Menge also der im Versuche erhaltenen Gasvermin
rung zugefügt werden müſste. A. a. O. S. 203, 211.

3) Annal. XXVI. Taf. V. Fig. 8. 1.

Dieser Versuch, mehrmals bei 18 und 20° C. wiederholt, gab nie die geringste Vermehrung des Volumens zu erkennen. Einige Male bemerkte ich im Gegentheile nach mehreren Tagen eine geringe Verminderung desselben, die aber nie bis 1 Proc. stieg, und dann nicht weiter zunahm. Ich schreibe sie, da sie nicht immer eintrat, einem kleinen Rückhalte von Sauerstoffgas in dem angewandten Stickgase zu [1]).

Aus diesen Versuchen glaube ich schliefsen zu dürfen, dafs die Angabe Berthollet's für eine Temperatur, die +20° C. nicht übersteigt, und bei Abwesenheit von Wasserdampf, ungegründet sey, und dafs somit das Stickgas, nachdem es mit Phosphor in Berührung war, über Quecksilber gesperrt, unmittelbar richtig gemessen werden könne.

Eine zweite Schwierigkeit bot das mögliche Verdampfen eines Antheils von Phosphor, so wie der entstehenden phosphorichten Säure und der hierdurch eintretende Gewichtsverlust des Verbrennungsapparates dar. Die nöthigen Vorkehrungen, um dieses zu verhüten, werde ich nun mit der Einrichtung des Apparates selbst beschreiben.



ab ist die Glasröhre, in welcher die Verbrennung des Phosphors geschieht. Der erweiterte Raum *cd* ist 4 Zoll lang, und ungefähr 4½ Linien weit. Von *f* bis *g* ist die Röhre in einer Länge von ungefähr sieben Zoll mit sehr locker, auseinander gezupfter Baumwolle ange-

1) Es wurde jedesmal beim Messen des Gases die Vorsicht gebraucht, die Röhre, in welcher es enthalten war, eine Zeitlang in die Quecksilberwanne in schiefer Lage zu versenken, um das Gas die Temperatur des Quecksilbers annehmen zu lassen, welche zu gleicher Zeit durch ein ebenfalls darin versenktes Thermometer bestimmt wurde.

füllt. Von *c* bis *e* enthält sie etwas Phosphor (ungefähr 0,8 bis 0,9 Gramm.), der durch Schmelzen an die Wandung möglichst vertheilt wird. Zugleich enthält dieser Theil eine geringe Menge lockern Amianths, welcher zum Zwecke hat, die durchströmende Luft in einem solchen Wirbel zu bringen, dafs alle Theile derselben mit dem Phosphor in Berührung kommen müssen. Das Einfüllen der Materialien geschieht, ehe die Spitze *a* ausgezogen ist. Da die Baumwolle im natürlichen Zustande immer etwas Feuchtigkeit enthält, so mufs die Röhre, nachdem sie damit angefüllt ist, gelinde erwärmt und die darin enthaltene Feuchtigkeit durch leichtes Ansaugen der Spitze *b* mit dem Munde herausgezogen werden. Sie beträgt leicht 1 Milligramm und mehr. Alsdann wird der Phosphor gut abgetrocknet hineingebracht, die Spitze *a* ausgezogen und die Röhre an beiden Enden zugeschmolzen.

Um den Apparat in den vollkommen gleichen Zustand zu bringen, in welchem er sich nach Beendigung des eudiometrischen Versuches befindet, wird derselbe, nach Abschneidung der beiden Spitzen, an dem Ende *b* durch eine Kautschuckröhre mit dem Gefäfs, welches die zur Messung des durch die Röhre gegangenen Stickgases bestimmte Flüssigkeit enthält (Bd. XXVII. Taf. 1: Fig. 2. *A*.), in Verbindung gesetzt, während *a* mit einer Röhre, die Chlorcalcium enthält, verbunden ist. Nun erhitzt man den Phosphor durch eine Lichtflamme zum Schmelzen, und läfst nach Entfernung der Flamme sogleich die Flüssigkeit langsam abfliefsen. Die eintretende Luft veranlafst unverzüglich den Phosphor zu brennen. Nachdem ungefähr 100 Cubik-Centimeter der Flüssigkeit Tropfenweise abgeflossen sind, wird die Arbeit unterbrochen, und nach dem Erkalten des Apparates, derselbe wieder an beiden Enden mit dem Löthrohre zugeschmolzen.

Diese vorläufige Operation hat zum Zweck 1) den

Sauerstoff der in der Röhre enthaltenen Luft gänzlich zu verzehren, so dafs dieselbe nur Stickstoff enthält, so wie nach der Beendigung des eudiometrischen Versuches selbst, und 2) die Baumwolle mit phosphorichter Säure, die sich an dieselbe ansetzt, zu bekleiden. Dadurch wird nämlich bewirkt, dafs wegen der überaus grofsen pyrophorischen Eigenschaft, welche sie dadurch erhält, die Zersetzung der durchströmenden Luft, selbst wenn ein Antheil der Einwirkung des Phosphors entgehen sollte, von Anfang des eudiometrischen Versuches an, vollständig bewerkstelligt wird.

Der eudiometrische Versuch selbst ist nun an sich klar. Nachdem die Röhre auf's Genaueste gewogen, wird sie nach dem Abschneiden der Spitzen, wie oben angegeben, an den Ballon befestigt, und nach gelinder Erwärmung des Phosphors, die Flüssigkeit durch Oeffnen des Hahns abgelassen. Der Phosphor entzündet sich sogleich und brennt, wenn das Abfliefsen zweckmäfsig geleitet wird, gleichförmig fort. Damit durch den Gasstrom keine phosphorichte Säure mitgeführt werde, ist es nöthig, das Abfliefsen mit Vorsicht zu leiten. Das erste Viertel der Flüssigkeit mufs deshalb nur sehr langsam abfliefsen, die übrige Menge etwas schneller. Im Ganzen lasse ich in meinem Apparat 465,07 Cub. Centim. in ungefähr 25 bis 30 Minuten abfliefsen. Zweckmäfsig ist es endlich, den Theil der Röhre dh mit feinem Fliefspapier zu umgeben, und dieses während des Versuches beständig nafs zu erhalten [1]).

1) Um zu erfahren, ob ein merklicher Antheil der entstehenden phosphorichten Säure durch den Gasstrom weggeführt werde, liefs ich bei einem Versuche das Stickgas, ehe es nach dem Ballon gelangte, durch eine kleine Flasche mit destillirtem Wasser strömen. Ein in dieses Wasser gelegtes Lackmuspapier wurde nicht geröthet, auch gab das Wasser nach dem Versuche mit Kalkwasser keine Trübung. Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, dafs es einen geringen Phosphorgeruch angenommen hatte. Ich glaube jedoch, dafs die auf diese Art weggeführte

Nach Beendigung der Operation, da nämlich die genau gemessene Flasche mit der abfliefsenden Flüssigkeit gefüllt ist, wird der Hahn des Ballons verschlossen, und nachdem der Apparat kalt geworden, die Verbrennungsröhre zu beiden Seiten wieder zugeschmolzen, und mit den vorher abgeschnittenen Spitzen gewogen. Die erhaltene Gewichtszunahme derselben, als Sauerstoffgas in Volumtheile berechnet, und auf die herrschende Temperatur und Barometerstand reducirt, giebt, verglichen mit dem Volumen des in dem Ballon befindlichen, durch die abgeflossene Flüssigkeit genau gemessenen Stickgases, das eudiometrische Verhältnifs an.

Um sich die Methode einzuüben hat man darauf zu sehen, dafs der Gasstrom so geleitet werde, dafs kein Nebel von phosphorichter Säure in dem Kolben sichtbar sey. Man wird bei den oben angeführten Cautelen leicht dazu gelangen. Zum Füllen des Ballons habe ich gewöhnlich Quecksilber gebraucht, um die Tension des Wassers zu entgehen. Wollte man endlich auf's schärfste verfahren, so müfste man die Luft, ehe sie in den Apparat tritt, durch ätzenden Kalk streichen lassen, um ihr die Kohlensäure zu entziehen, — eine Vorsicht, die jedoch der geringern Menge wegen, vollkommen überflüssig scheint.

Nachdem ich mich von allen den bei diesem Verfahren in Betracht kommenden Einzelnheiten genau unterrichtet hatte, und so weit gelangt war, dafs die Resultate der einzelnen Versuche von einander keine gröfsere Abweichung als 0,2 Proc. der analysirten Luft betrugen, meistens aber nur 0,1 Proc. und weniger, so

Menge von Phosphor in keinem Betracht kommen kann. Die grofse Uebereinstimmung der Resultate, so wie die Unmöglichkeit, diese geringe Menge von Phosphor auf irgend eine andere Art, als durch den Geruch, bemerklich zu erhalten, gaben mir hierüber hinlängliche Beruhigung.

glaubte ich mein Verfahren so weit ausgebildet zu haben, daſs es zu genauen Versuchen dienen konnte.

Einer Reihe solcher Versuche, im Julius angestellt, gab bei Abweichungen von höchstens 0,2 meistens nur 0,1 Proc. als Mittelzahl für den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre 21,0705 in 100 Volumtheilen.

Eudiometrische Versuche auf dem Faulhorn angestellt.

Die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre wird nach Beseitigung der Kohlensäure und des Wasserdampfes, als zufällige und der Menge nach veränderliche Bestandtheile, allgemein zu 79 Stickgas und 21 Sauerstoffgas in 100 Volumtheilen angenommen. Aus dem Umstande, daſs diese Zahlen keinem einfachen Atomverhältnisse entsprechen, so wie aus einigen andern Thatsachen mehr, hat man die Annahme abgeleitet, daſs dieselbe ein Gemenge und keine chemische Mischung sey. Dagegen wurde öfters die Einwendung gemacht, daſs es in diesem Falle schwer sey, die überall herrschende gleiche Zusammensetzung einzusehen. Diese Gleichförmigkeit selbst aber sah man als Ergebniſs aller an vielen Stellen unsrer Erdoberfläche, unter den verschiedensten Längen- und Breitegraden, bei den verschiedensten Witterungen und Jahreszeiten und in verschiedenen Höhen angestellten Versuche an.

Vor mehren Jahren stellte Dalton über die Mengung mehrer Gasarten eine eigenthümliche Theorie auf, welcher zufolge, in einem solchen Gemenge, jede Gasart eine eigene Atmosphäre bilden soll, die nur ihrem eigenen Drucke ausgesetzt und von der andern damit gemengten gleichsam unabhängig sey. Wäre diese Theorie richtig, so müſste das Verhältniſs der einzelnen Gasarten in einem solchen Gemenge, in den verschiedenen Schichten desselben, ein anderes seyn, und zwar so, daſs nach oben zu die Menge des specifisch leichtern Gases verhältniſsmäſsig gröſser, diejenige des specifisch schwerern

kleiner würde. Es müfste daher in der Atmosphäre das Verhältnifs des Sauerstoffes in den höhern Schichten ein geringeres seyn, als an der Erdoberfläche.

Tralles [1]) hat zwar durch gründliche theoretische Demonstrationen die Unwahrscheinlichkeit dieser Theorie nachgewiesen, und Dalton [2]) und Berthollet [3]) haben Versuche angestellt, aus denen hervorging, dafs Gasarten von sehr verschiedenem specifischen Gewicht sich beim Zusammenmengen nach Kurzem unter sich gleichförmig vertheilen. Gegen diese Versuche läfst sich nun freilich einwenden, dafs dieselben in einem viel zu kleinen Maafsstabe angestellt waren, um etwas beweisen zu können, denn die Rechnung zeigt leicht, dafs erst bei sehr grofsen Differenzen der Höhe ein solcher Unterschied mit einiger Sicherheit angenommen werden könnte. Solche Berechnungen, in Bezug auf die atmosphärische Luft, haben Mehre angestellt.

Nach Tralles [4]) würde der Sauerstoffgehalt derselben, wenn er an der Erdoberfläche auf 22,958 Proc. angenommen wird, welche Zahl er aus den Biot'schen Bestimmungen des specifischen Gewichts beider Bestandtheile ableitete, in einer Höhe von 6600 Metern = 20,95 Proc. betragen, also 2 Proc. weniger als an der Erdoberfläche.

Dalton [5]) selbst berechnet, dafs er auf dem Montblanc = 20 Proc. seyn müfste.

Benzenberg [6]) giebt folgende Zahlen an:

am Ufer des Meeres	21,00
1000 Fufs über dem Meere	20,90

1) Gilb. Annal. XXVII, 438.
2) Ebendas. 388.
3) *Stat. chim.* I, 487.
4) Gilb. Annal. XXVII, 438.
5) Ebendas. 387.
6) Ebendas. XLII, 182.

2000	Fufs über dem Meere					20,80
3000	-	-	-	-		20,70
4000	-	-	-	-		20,60
5000	-	-	-	-		20,51
6000	-	-	-	-		20,42
7000	-	-	-	-		20,32
8000	-	-	-	-		20,22

u. s. w.

Ob nun die vorhandenen Erfahrungen für oder wider diese Theorie sprechen, scheint verschieden beurtheilt worden zu seyn. Die meisten derselben rühren aus einer Zeit her, da die Eudiometrie noch kaum so weit ausgebildet war, um hierüber Aufschlufs geben zu können. Ich will hier die hauptsächlichsten zusammenstellen.

Saussure[1]) fand mit dem Priestley'schen Eudiometer die Luft auf dem Buet, St. Bernhard, Piton und den Voirons ärmer an Sauerstoff als in dem Thale von Chamouni, auf dem Taléfre-Gletscher dagegen etwas reicher, bei Genf und Chamouni reicher als in Piemont. Auf dem Môle und dem Col de Géant fand er weniger, auf letzterem 1,25 Proc. weniger als im Thale und bei Genf.

Berger[2]) stellte viele Versuche in den Gebirgen Savoyens und im Jura an. Er bediente sich des Schwefelkalium-, Phosphor- und Salpetergas-Eudiometers. Mit beiden erstern erhielt er immer zwischen 20 und 21 Proc. Sauerstoff. Auf den Gletschern bemerkte er keinen Unterschied.

Configliachi[3]) fand auf dem Simplon in einer Höhe von 6174 Fufs 20,9 Proc., auf dem Mont Cenis bei 6360' und auf dem Legnone bei 8130 Fufs 21 Proc. Sauerstoff. Diese Resultate erhielt er durch einzelne Beobachtungen mit dem Volta'schen Eudiometer.

1) *Voyages* I, 512. II, 593. IV, 285. 286.
2) *Journ. de Phys.* XVI, 373.
3) Schweigg. Journ. I, 144.

Dalton [1]), der Urheber jener Theorie, gesteht, im Widerspruche mit derselben, in einer Höhe von 1100 Yards über der See keine Verschiedenheit von dem gewöhnlichen Verhältnifs beobachtet zu haben. Er machte seine Versuche mit dem Volta'schen Eudiometer, beging aber bei der Berechnung den Fehler, dafs er annahm, auf 21 Volumtheile Sauerstoffgas würden nur 39 Wasserstoffgas verzehrt.

Gay-Lussac [2]) brachte bei seiner Luftreise Luft aus einer Höhe von 6636 Metern herab, indem er sie daselbst in einen luftleer gemachten Ballon einströmen liefs. Es wurden damit über Wasser zwei Versuche mit dem Volta'schen Eudiometer angestellt. 3 Volumtheile derselben mit 2 Volumtheilen Wasserstoffgas verbrannt, gaben im ersten Versuche 3,05, im zweiten 3,04 Rückstand. Ersteres würde 21,66, letzteres 21,77 Proc. Sauerstoff anzeigen. Gleichzeitig angestellte Versuche mit Luft auf der Erdoberfläche gesammelt, gaben die nämlichen Resultate. Eine andere Probe jener Luft gab mit dem Schwefelkalium-Eudiometer einen Sauerstoffgehalt =21,63 Proc.

Um nun aus allen diesen Resultaten einen Schlufs auf die wahre Zusammensetzung der Atmosphäre ziehen zu können, ist es vorerst nöthig, den Grad der Genauigkeit, welchen die gebrauchten Methoden zulassen, zu kennen. Auch hierüber scheint man verschieden zu urtheilen. Gay-Lussac und Humboldt [3]) bemerken, dafs man mit den bekannten flüssigen und festen eudiometrischen Mitteln schwerlich weiter als bis auf 1 Proc. der untersuchten Luft des Resultates gewifs seyn könne, schätzen dagegen bei Anwendung des Volta'schen Eudiometers die Genauigkeit bis auf 0,1 Proc. Bei dieser

1) Gilb. Annal. XXVII, 386.
2) *Journ. de Phys.* LIX, 459.
3) *Journ. de Phys.* LX, 149.

letztern Annahme ist jedoch vorausgesetzt, dafs bei allen zu dem Versuche erforderlichen Operationen zusammengenommen, beim Abmessen der Luft, des Wasserstoffgases, des Rückstandes nach der Verbrennung, kein Irrthum rücksichtlich der inwendig der Röhre adhärirenden Flüssigkeit, dadurch verkleinertes Volumens des inneren Raumes derselben, so wie auch in der Beobachtung der Temperatur, der Tension u. s. w. begangen werde, oder dafs alle diese Irrthümer zusammengenommen 0,003 des Volumens der Luft, welche analysirt wird, nicht übersteigen, so wie auch, dafs das Wasserstoffgas vollkommen rein sey. Jeder, welcher mit Gasarten zu arbeiten einige Uebung hat, wird nun freilich zugeben müssen, wie unmöglich dieses in der Wirklichkeit sey. Saussure[1]) hat überdiefs bei dieser Methode beobachtet, dafs oft ein kleiner Antheil des Sauerstoffgases der Verbindung mit dem Wasserstoff entgehe, dagegen ein geringer Antheil Stickstoff mit verbrannt werde. Er betrachtet es als Zufall, dafs diese beiden Irrthümer einander beiläufig aufheben.

Ich glaube, aus diesen Gründen und zugleich nach eigener Erfahrung, dafs das Maximum der Zuverlässigkeit bei dieser Methode für den einzelnen Versuch nicht füglich unter 0,5 Proc. des Luftvolumens gesetzt werden dürfe.

Das Phosphor-Eudiometer auf die gewöhnliche Art, nämlich bei langsamer Oxydation des Phosphors über Wasser, scheint noch weniger genau. Berzelius[2]) nimmt 1 Proc. des Luftvolumens als Zuverlässigkeitsgränze an, wobei er die Berthollet'sche Correction als richtig voraussetzt. Configliachi[3]) will gefunden haben, dafs bei Temperaturen zwischen 10 und 18° C.

1) *Annales de Chimie* LXXI, 279.

2) Lehrbuch I, 349.

3) Schweigg. Journ. I, 144.

die Resultate dieses Eudiometers mit denen des Volta-schen genau übereinstimmen. Da er aber angiebt, dafs unter 10° C. der Phosphor eine etwas geringere, über 18° eine gröfsere Menge von Sauerstoff angebe, welches der Berthollet'schen Beobachtung (die er übrigens nicht erwähnt) geradezu entgegen wäre, so ist es schwer, die Genauigkeit, die er seinem Instrumente zuschreibt, genau zu bestimmen.

Das Eudiometer mit Schwefelalkalium wird von de Marti [1]), der sich desselben am häufigsten bediente, als auf 1 Proc. genau angenommen. Er gesteht ausdrücklich, dafs es sich nicht auf 1 oder einige Tausendtheile anwenden lasse. Sollte auch die Genauigkeit, bei Anwendung der bekannten Vorsicht, die Schwefelleberauflösung vor dem Versuche sich sättigen zu lassen, etwas weiter gebracht werden, wie es mehre Neuere angeben, so dürfte aus den beim Wasserstoff-Eudiometer angeführten Gründen, dieselbe doch schwerlich viel weiter zu bringen seyn.

Von dem Salpetergas-Eudiometer kann hier wohl keine Rede seyn, da die Ungenauigkeit desselben hinlänglich bekannt ist. Eben so wenig kann hier die Anwendung der Döbereiner'schen Platinkugeln, und die seither von Turner, Degen und Andern mit verbesserten Einrichtungen dieser Art angestellten Versuche in Betrachtung kommen, indem dieselben noch nicht in hinreichendem Grade geprüft sind, und auf jeden Fall bei den oben angeführten Bestimmungen nicht gebraucht wurden.

Wenden wir nun das hier Mitgetheilte auf die oben angeführten eudiometrischen Beobachtungen an, so ergiebt es sich, dafs nur diejenigen von Gay-Lussac und Configliachi in Betrachtung kommen können, indem bei allen übrigen Beobachtungen Schwankungen von 1 Proc. zugegeben werden, so dafs sie über die Frage, um welche es sich hier handelt, nicht Aufschlufs geben können.

1) Gilb. Annal. XIX, 392.

Nun aber findet Gay-Lussac 21,66 und 21,78 Proc. Sauerstoff, und Configliachi 20,9 bis 21. Diese Angaben sind der Dalton'schen Theorie keinesweges günstig, die erstern derselben sogar entgegengesetzt, die letztern, obgleich mit der Erfahrung für die untern Luftschichten in Uebereinstimmung, lassen immer noch die Zweifel, welche gegen das Volta'sche Eudiometer überhaupt erhoben wurden, übrig, und sind überdieſs aus einzelnen Versuchen abgeleitet.

Es ist nach allem diesen der von Muncke [1]) ausgesprochene Zweifel gegen die aus den bisherigen eudiometrischen Versuchen abgeleiteten Schlüsse über die Mischung der Atmosphäre in höhern Luftschichten, so wie auch das Urtheil Saussure's [2]), welcher die bisherigen Methoden nicht für hinlänglich scharf hält, um dadurch die möglichen kleinen Variationen in der Zusammensetzung der Luft zu entdecken, nicht ungegründet.

Es schien mir daher ein nicht ganz überflüssiges Unternehmen, einige möglichst sorgfältige eudiometrische Versuche in höhern Luftschichten anzustellen. Die oben beschriebene Methode gab dazu die nächste Veranlassung. Ich begab mich zu diesem Ende mit meinem Apparate und einer hinlänglichen Anzahl zum Versuche eingerichteter und auf's Genaueste gewogener Glasröhren im Monat Julius auf das Faulhorn, jenem für Naturforscher so günstig gelegenen Berg im Berner Oberlande, dessen Name durch die kürzlich mitgetheilten und noch zu erhaltenden Beobachtungen Kämtz's bereits in der Wissenschaft bekannt ist. Es möchte in der That schwer seyn, einen Punkt in ähnlicher Höhe zu finden, auf welchem bequemer physikalische Versuche angestellt werden könnten. Ein hinlänglich solide gebautes Haus und eine Wirthschaft, welche für alle Bedürfnisse sorgt, gewähren

1) Gehler's Wörterbuch, I, 496.

2) *Mémoire sur les variations de l'acide carbonique atmosphérique. Genève,* 1830. (Dies. Annal. Bd. XIX. S. 391.)

dem Physiker vollkommenen Schutz gegen die feindlichen Elemente, denen er sonst hier vergeblich Trotz bieten würde. Die Höhe dieses Berges wurde von Tralles trigonometrisch auf 8020 Pariser Fufs über der Meeresfläche bestimmt. Sollten auch die so eben durch Trechsel und Kämtz unternommenen neuen Bestimmungen ein um etwas abweichendes Resultat geben, so wird doch für unsern Zweck die Annahme von 8000′ als hinreichend genau gelten können.

Die Versuche wurden auf die oben beschriebene Weise angestellt. Nur bemerke ich noch folgendes:

1) Als Flüssigkeit zum Messen des Stickgases wurde Olivenöl angewandt. Frühere Versuche hatten gezeigt, dafs die Resultate mit solchem genau mit denen übereinstimmen, wobei Quecksilber gebraucht worden. Das Olivenöl hatte schon zu diesen vorläufigen Versuch gedient, und nicht den geringsten Phosphorgeruch angenommen, Es darf kaum erinnert werden, dafs die Anwendung von Wasser, wegen dessen Tension, vermieden wurde.

2) Die Röhren wurden beim Wägen nach dem Versuche auf der einen Seite geöffnet, damit die auf dem Berge darin gefafste verdünnte Luft durch die eindringende Atmosphäre auf die ursprüngliche Dichtigkeit der beim Tariren darin enthaltenen, ergänzt werde. Die Vernachläfsigung dieser Versuche hätte eine Differenz von 1 bis 2 Milligramm betragen.

3) Alle Maafs- und Gewichtbestimmungen geschahen durch Anwendung genau übereinstimmender Gewichte, die ich mir selbst verfertigt hatte, unter Beobachtung aller bekannten Correctionen auf leere Gefäfse, Temperatur u. s. w., die Wägungen durch Tariren der zu wägenden Gegenstände und Ersetzen derselben durch Gewichte.

4) Bei allen Versuchen betrug die abfliefsende Menge des Oeles: 465,07 Cub. Centimeter. Nach jedem Versuche wurde die Flasche, welche zur Aufnahme des abfliefsenden Oeles gedient hatte, auf's Genaueste ausge-

ıt, damit nicht ihr Rauminhalt durch das an der ıd hängen gebliebene Oel verkleinert war.

5) Die Witterung war während der Versuche theils theils war der Himmel bewölkt, immer herrschte Theil sehr starker Westwind. Nie regnete es. Die ›achtungen wurden in einem kleinen Zimmer des Erd- ıosses, dessen Fenster nach Süden gerichtet, ange- , und zwar so, dafs die Luft durch das hinlänglich nete Fenster in den Apparat eintreten konnte. Da ːn des durch Oeffnen des Fensters entstehenden Luft- s eine kleine Differenz in der Temperrtur der ein- ːn Theile des Apparates eintrat, so nahm ich nach ıdigung jedes Versuches sogleich die Temperatur des zt abgeflossenen Oeles. Sie variirte zuweilen bis 1° von derjenigen des Zimmers. Ich legte sie, als vahrscheinlich richtigere, den Bestimmungen des Stick- ːs zum Grunde.

Folgende Tafel enthält nun die Ergebnisse der Ver- e.

des Versuches.	Dauer desselben.	Barometer.	Temperatur d. Stickgases.	Gewichtszunahme.	Eudiomet. Verhältnifs in 100 Volumthl. Luft
	Min.	Mill.		Grmm.	
ıl. 6¼ Uhr Ab.	34	559,	10°C.	0,124	20,79
- 8¾ - -	41	558,5	11,5	0,123	20,76
- 5½ - Mrg.	55	556,8	13,5	0,123	20,93
- 7 - -	51	556,9	12,0	0,125	21,11
- 8¼ - -	39	556,5	13,5	0,123	20,94
- 9½ - -	60	556,7	14,0	0,122	20,83
- 11¼ - -	35	556,7	12,4	0,124	21,00
- 5¼ - Ab.	27	556,0	10,5	0,123	20,77
- 6¼ - -	21	555,9	10,0	0,123	20,75
- 5 - Mrg.	55	553,9	13,5	0,122	20,88
- 6½ - -	29	553,8	14,5	0,123	21,08
- 8 - -	27	553,8	14,0	0,123	21,05
- 9 - -	28	553,7	14,0	0,1225	20,98
- 10 - -	28	553,7	13,5	0,1225	20,95

Nimmt man aus diesen Ergebnissen das Mittel, so ergiebt sich als Sauerstoffgehalt in 100 Volumtheilen Luft 20,915, mithin ziemlich genau das für die untern Luftschichten gefundene Verhältnifs. Ohne Zweifel würde eine gröfsere Reihe von Versuchen demselben noch näher führen. Eine Differenz von nicht ganz 0,1 Proc. ist bei Versuchen in einem ungewohnten Lokal wohl kaum in Anschlag zu bringen.

Ich glaube daher den Chemikern, welche auf wenige und meistens nicht hinlänglich begründete Erfahrungen gestützt, die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft in den von Menschen zu erreichenden Höhen für gleichartig halten, eine neue und etwas sichere Bestätigung geliefert zu haben, und sollte vielleicht die Dalton'sche Theorie, welche schon durch theoretische Angriffe ziemlich in's Gedränge gebracht worden, von ihren Anhängern noch nicht gänzlich aufgegeben worden seyn, so wird doch ihre Wahrscheinlichkeit durch die so eben mitgetheilten Erfahrungen etwas geringer geworden seyn.

II. *Platin in Frankreich.*

Hr. D'Argy hat kürzlich (4. Nov. 1833.) der Pariser Akademie eine Probe Platin übersandt, welche er, nebst Silber, aus einem Bleiglanz gewann, der in zwei westlichen Departements von Frankreich vorkommt. Dieser Bleiglanz enthält 0,00022 seines Gewichts an Platin, oder auf 100 Pfund Blei 57,9 Gramm. Platin. Er glaubt demnach täglich 1 Pfund 4 Unzen 2 Gros und 28 Grains Platin zu gewinnen, da man in derselben Zeit 10 Centner Blei fördern könne. Ein Hr. Villain reklamirt diese Entdeckung für sich und fügt hinzu, es seyen die Gruben von Confolens und Alloue im Departement der Charente, welche dieses Platin liefern. (*L'Institut.* No. 26 und 27.).

---

334. ANNALEN No. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

III. *Ueber die Anwendung des Iridiums zu Porzellanfarben.*

(Aus einem Schreiben des Königl. Geheimen Bergraths Frick an den Herausgeber.)

Bisher haben für die Porzellanmalerei auf der Glasur es Porzellans überall keine andere schöne schwarze Porellanfarben existirt, als solche, die aus Verbindungen on Eisenoxyden und Kobaltoxyden angefertigt wurden. e nachdem eines oder das andere dieser Oxyde in der arbe vorstechend war, spielte dieselbe, besonders wenn e dünner aufgetragen, als Grau oder als Tuschschwarz enutzt werden sollte, in's Bräunliche oder in's Bläuliche, as, je blässer damit gemalt, um desto auffallender wurde. - Mischen läſst sich ein solches Schwarz, um andere arben abzudämpfen und dunkler zu machen, mit sehr enigen Porzellanfarben, weil ein oder das andere der eiden Oxyde, die einen Bestandtheil desselben ausmaen, bei der Vermengung mit Porzellanfarben aus anern Metalloxyden chemisch auf dieselben einwirkte, und das Verhältniſs beider Bestandtheile gegen einander fgehoben, und die schwarze Farbe als solche zerstört nd unwirksam gemacht wurde.

Schon vor länger als zehn Jahren hatte ich Gelenheit, bei Bearbeitung und Reinigung von mehr als eiem halben Centner amerikanischen Platins, die Entdekung zu machen, daſs Iridium und Rhodium ausgezeichet schöne schwarze und graue Porzellanfabren geben, ie sich mit sehr vielen andern Porzellanfarben verarbein lassen, und auf diese nur wie Schwarz oder Grau irken.

Diese besonders aus Iridium angefertigten schwarzen Porzellanfarben sind so tief und rein schwarz, dafs jede andere schwarze Porzellanfarbe, nach dem Einbrennen dagegen gehalten, bräunlich aussieht. Sie haben den höchsten Glanz, und springen selbst nach vier- und mehrmaligem Einbrennen und so stark als möglich aufgetragen, nicht von der Glasur ab. — Die grauen Porzellanfarben aus Iridium haben den reinsten grauen Farbenton, ohne die geringste Nüance in's Bräunliche oder Bläuliche, und nehmen, gut zubereitet, selbst in den dünnsten Lagen aufgetragen, nach dem Einbrennen vollständigen Glanz an. Es läfst sich aus dem Iridium daher eine Farbe für Porzellan bereiten, die eingebrannt ganz dasselbe leistet, was der chinesische gute Tusch auf Papier.

Nur bei kostbareren Porzellanmalereien hat wegen der Schwierigkeit, sich das Material dazu in hinreichender Menge zu verschaffen, früher dieses Iridiumschwarz und Iridiumgrau in der hiesigen Königl. Porzellanfabrik angewndet werden können.

Die Rückstände, die von der Zugutemachung des Russischen Platins in der Petersburger Münze zurückbleiben, haben aber einen so bedeutenden Iridiumgehalt, dafs es jetzt möglich wird, aus diesen Rückständen diese schönen grauen und schwarzen Farben in solcher Menge anzufertigen, dafs seit einem Jahre die hiesige Königl. Porzellanfabrik nur von solchen Porzellanfarben zu allen besseren Porzellanmalereien und zu allen Schriftzügen auf Porzellan bei ihrer Malerei Gebrauch macht.

Hoffentlich werden diese Rückstände, die sonst und bis jetzt ganz werthlos, sich in ungewöhnlicher Menge in der Petersburger Münze anhäufen müssen, endlich in den Handel kommen, und so einem grofsen Bedürfnifs der besseren Porzellanfabriken abgeholfen werden.

Für die feinere Porzellanmalerei ist dieses Schwarz und Grau gewifs von eben der Wichtigkeit, als die Farben aus den Chromoxyden, welche die Porzellanmalerei

zuerst zu einiger Bedeutung erhoben haben. Die Porzellanmalerei verdankt den neuen chemischen Entdeckungen nicht allein diese zwei für dieselbe so wichtigen Oxyde, sondern auch das Uranoxyd, das eine ausgezeichnet schöne schwarze Farbe unter der Glasur und für das groſse Porzellanfeuer, und schöne gelbe und orange Farbentöne für die Porzellanmalerei auf der Glasur giebt.

Jetzt fehlt der Porzellanmalerei, um ihrer Vollendung nahe zu kommen, nur noch ein Weiſs, das sich mit allen Farben verarbeiten läſst, und ein schönes Scharlachroth. Wer weiſs, ob neuere Entdeckungen in der Chemie auch dieses Ziel nicht bald näher rücken oder ganz erreichen lassen. —

Berlin, am 19. November 1833.

IV. *Ueber die Darstellung des Selens; von C. Brunner.*

Der Güte des Herrn Ludwig, Beamten an der Kaiserlichen Porzellanfabrik in Wien, verdanke ich einen kleinen Vorrath des selenhaltigen Schlamms aus den Schwefelsäurefabriken zu Luckawitz in Böhmen. In der Absicht, aus diesem Produkte das Selen auszuziehen, sah ich mich nach den hierzu vorhandenen Methoden um, und versuchte den Grund ihrer praktischen Anwendbarkeit durch Proben im Kleinen zu bestimmen. Ich glaube dabei zu folgenden Resultaten gelangt zu seyn.

1) Die am gewöhnlichsten gebrauchte, zuerst von Scholz [1]) auf den Luckawitzer Schlamm angewandte Methode, darin bestehend, denselben so lange mit Salpetersalzsäure zu digeriren, bis alles oxydirt und das Selen zu selenichter Säure aufgelöst worden, aus dieser

1) Schweigg. Journ. XXXVIII, 231.

Flüssigkeit nach Austreibung der Salpetersäure das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak zu fällen, ist zwar ganz geeignet, dasselbe zu erhalten, aber äufserst mühsam, und der sehr grofsen Menge von Säure wegen, welche dabei erfordert wird, da auch aller Schwefel, der die Hauptmasse des Schlammes bildet, oxydirt werden mufs, ziemlich kostspielig.

2) Die von Rose [1]) zur Analyse selenhaltiger Erze angewandte Zerlegungsmethode mittelst Chlorgas, welches über die gelinde erwärmte Selenverbindung geleitet wird, fand ich zwar ebenfalls vollkommen dazu geeignet, den Luckawitzer Selenschlamm zu zersetzen, und glaube, dafs dieselbe, wenn es sich darum handelte, ihn einer genauen Analyse zu unterwerfen, unstreitig die zweckmäfsigste wäre. Um aber aus einigen Pfunden desselben das Selen abzuscheiden, möchten wohl die nämlichen Schwierigkeiten wie bei 1) eintreten.

3) Nach dem Vorschlage von Magnus [2]), indem man den selenhaltigen Schwefel mit seinem achtfachen Gewichte Braunsteins in einer Retorte erhitzt, wobei der Schwefel in Gestalt von schweflichtsaurem Gase entweicht, das Selen dagegen sich in dem Retortenhals sublimirt, habe ich dasselbe ebenfalls aus einer Probe meines Produktes erhalten. So sinnreich und einfach diese Methode ist, so halte ich sie doch nicht für zweckmäfsig. Das zu behandelnde Gemenge bildet nämlich verhältnifsmäfsig gegen das zu erhaltende Produkt ein sehr grofses Volumen, dessen Destillation in gläsernen Retorten sehr unbequem ist, und obgleich, wie Hr. Magnus richtig bemerkt, dasselbe nicht schmilzt und der Rückstand leicht aus der Retorte ausgeschüttet werden kann, während das Selen an der Wölbung des Halses festsitzt, so ist eine öftere Wiederholung dieser Operation doch immer vieler Gefahr des Verlustes ausgesetzt, besonders da zuletzt

1) Annal. III, 271.

2) Annal. XX, 165.

zur Sublimation des Selens eine ziemlich starke Hitze gegeben werden mufs. Vielleicht könnte im Grofsen mit thönernen Retorten nach dieser Methode mit einigem Vortheile gearbeitet werden.

4) Durch Schmelzen der Verbindung mit Salpeter kann das Selen zugleich mit allen übrigen vorhandenen Stoffen oxydirt werden. Zieht man diese Masse mit Wasser aus, so enthält die Auflösung selensaures Kali. Aus diesem kann das Selen gefällt werden, nachdem man die Flüssigkeit so lange mit Salzsäure gekocht hat, bis alle Salpetersäure zerstört ist. Allein auch dieses Verfahren ist seiner Umständlichkeit und der grofsen Menge der erforderlichen Materialien wegen, keineswegs von praktischem Nutzen.

5) Leichter gelangt man nach der von Berzelius[1]) angegebenen Methode auf folgende Art zu seinem Zwecke.

Man destillirt den getrockneten selenhaltigen Schlamm in einer gläsernen Retorte, welches ohne Schwierigkeit wie eine gewöhnliche Schwefeldestillation geschieht. Zuerst geht eine geringe Menge eines säuerlichen Wassers über, dann folgt der Schwefel, der sich in der Vorlage mit schmutzig graugelber Farbe condensirt, welche jedoch nicht sowohl von Selen, als von kohligen Theilen herzurühren scheint. Bei meinen Versuchen wurden aus 100 Theilen des trockenen Selenschlamms ungefähr 12 dieses Schwefels erhalten. Man zerreibt ihn zu gröblichem Pulver, und trägt ihn in kochende, ziemlich concentrirte Auflösung von ätzendem Kali, so lange diese ihn auflöst. Sollte etwas zuviel Schwefel hineingeschüttet seyn, so mufs Kali hinzugefügt werden, bis er aufgelöst ist. Es ist gut, den Punkt zu erreichen, da die Flüssigkeit mit Schwefel gesättigt ist, ohne jedoch beim Verdünnen mit Wasser Schwefel abzuscheiden. Die Flüssigkeit wird mit ihrem 4- bis 6fachen Volumen Wassers verdünnt, wenn es nöthig ist filtrirt, und in einer flachen

1) Jahresbericht VII, 126.

Schale der Luft ausgesetzt. Nach einiger Zeit, bei kleineren Mengen nach 2 bis 3, bei gröfseren, z. B. ½ Pfund des aufgelösten Schwefels, in 8 bis 10 Tagen, fängt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine graphitähnliche Vegetation an zu bilden, welche sich bald zu gröfseren, zusammenhängenden Schuppen vereinigt, die bei gelinder Erschütterung der Schale zu Boden sinken. Wenn diese Abscheidung nicht mehr zunimmt, so wird die Flüssigkeit abgegossen und die niedergefallenen Blätter ausgewaschen. Dieselben sind gewöhnlich fast ganz reines Selen. Zuweilen fällt aus der selenhaltigen Schwefelleberauflösung anfänglich eine leichte, flockige, schwarze Substanz heraus. Dieses ist Kohle. Es ist sehr leicht, sie von dem Selen zu unterscheiden, und bevor dieses sich abzusondern anfängt, durch Filtriren zu beseitigen. Läfst man nach Abscheidung des Selens die Flüssigkeit noch einige Tage länger an der Luft stehen, so bildet sich auf ihrer Oberfläche eine feuerrothe, theils pulverige, theils blättrige Absonderung, welche eine Verbindung von Schwefel mit ein wenig Selen ist.

Um das zuerst erhaltene Selen von einem geringen Rückhalte von Schwefel zu befreien, kann man dasselbe entweder noch einmal auf die angezeigte Art mit ätzender Kalilauge behandeln, aus welcher es sich in 2 bis 3 Tagen an der Luft vollkommen rein abscheidet, oder es auf die bekannte Art mit Salpetersalzsäure oxydiren, und aus der entstandenen Auflösung durch schweflichtsaures Ammoniak niederschlagen. Im erstern Fall bleibt eine geringe Menge von Selen in der kalihaltigen Flüssigkeit aufgelöst, als selenichte Säure. Dieser Verlust ist jedoch sehr gering. Bei einem, in der Absicht ihn zu bestimmen, angestellten Versuche, schied sich von 1 Gramm in Aetzkali aufgelösten reinen Selens in 2 Tagen 0,955 Gr. aus. — Auf ähnliche Art kann aus der erwähnten rothen Verbindung von Schwefel und Selen das letztere leicht dargestellt werden. Bei meinen Versuchen lieferte

eselbe 10 bis 12 Proc. ihres Gewichtes Selen. Sie heint ein Gemenge zu seyn von Schwefelselen mit hwefel.

Läfst man die Auflösung, aus welcher sich das Se- und jene rothe Verbindung ausgesondert haben, noch gere Zeit, z. B. 6 bis 8 Wochen der Luft ausgesetzt hen, so scheidet sich bei allmäliger Oxydation der hwefelleber zuerst ziemlich reiner, und endlich wie- rum selenhaltiger, graulich gefärbter Schwefel aus. Die raus zu gewinnende Menge von Selen ist zwar sehr ing, kann aber doch noch mit Vortheil durch Wie- rholung der Operation mit Kali ausgezogen werden. letzt bleibt in der Flüssigkeit noch eine sehr geringe nge von Selen aufgelöst. Man kann dieselbe gewin- , indem man das Kali mit Salzsäure sättigt, und den ausscheidenden Schwefel der Behandlung mit ätzen- n Kali wie Anfangs unterwirft. Man wird aber fin- , dafs die geringe Menge, welche auf diese Art noch vonnen werden kann, die Arbeit nicht lohnt.

Durch besondere Versuche habe ich die nach dem chriebenen Verfahren aus dem selenhaltigen Schlamm gewinnende Menge von Selen vergleichungsweise mit wirklich darin enthaltenen bestimmt, und dabei ge- den, dafs 100 Theile des daraus abdestillirten Schwe- durch Oxydation mit Salpetersalzsäure und Fällen Auflösung mit schweflichtsaurem Ammoniak, unter wendung aller bekannten Vorsichtsmafsregeln, 6,74 en liefern, dagegen nach dem oben mitgetheilten Ver- en, wenn die nach der Ausscheidung der rothen bindung noch aufgelöst bleibende Menge aufgeopfert d, 6,1 gewonnen wird. Ich glaube, dafs der geringe lust durch die gröfsere Einfachheit der Methode er- t wird.

Der beim Abdestilliren des Schwefels und dem se- altigen Schlamme bleibende schwarze pulverige Rück- d enthält noch eine geringe Menge von Selen. Er

besteht, der Hauptmasse nach, aus kieseligem Sande, Kohle, Blei (an welches wohl zunächst das darin noch enthaltene Selen gebunden seyn möchte), Kalk, Eisen, Thonerde, Schwefel. Am bequemsten gewinnt man das Selen aus demselben, indem man 1 Theil desselben mit 1 Theil Salpeter und 2 bis 3 Theilen Kochsalz in einem Tiegel so lange erhitzt, bis die schwarze Farbe zerstört, und eine röthlich gelbe an deren Stelle getreten ist, wozu eine kaum anfangende Glühhitze hinreicht. Die kaltgewordene Masse wird mit Wasser ausgezogen, und die Auflösung so lange mit Salzsäure gekocht, bis die Salpetersäure zerstört ist, worauf sich das Selen durch fortgesetzte Digestion mit schweflichtsaurem Ammoniak abscheiden läfst. Die Ausbeute ist aber immerhin sehr gering. Sie betrug bei meinen Versuchen 1 bis 1½ Proc. jenes Destillationsrückstandes.

Um endlich das auf die beschriebene Art erhaltene Selen in zusammenhängender Form und von der eingemengten Kohle, wenn solche nicht aus der Kaliflüssigkeit durch Abfiltriren getrennt wurde, befreit zu erhalten, darf es nur in einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen werden. Ist jene kohlige Substanz noch dabei, so bekommt man bei dieser Destillation zuerst eine geringe Menge einer ammoniakalischen Flüssigkeit, welche vielleicht auf thierischen Ursprung jener Kohle schliefsen läfst, dann folgt das Selen von einer Spur selenichter Säure begleitet, und im Rückstand bleibt die Kohle.

V. *Ueber die Wirkung des Sticktoffoxydgases auf Eisenoxydulsalze; von Hrn.* Eugène Peligot.

Die zuerst von Priestley wahrgenommene Absorption des Stickstoffoxydgases durch die Eisenoxydulsalze wird,

ıgeachtet der Versuche von H. Davy, noch für eine ltsame und unerklärte Thatsache gehalten. Zwar erittelte dieser berühmte Chemiker, dafs eine Eisenvitriolsung von 1,4 Dichte das 0,068fache ihres Gewichts ı Stickstoffoxydgas absorbirte, allein begreiflicherweise hrt eine solche Angabe nur, dafs die Absorption beächtlich ist und weiter nichts. Der Zweck der gegenärtigen Untersuchung ist: die Menge des von einem gebenen Gewicht eines Eisenoxydulsalzes absorbirten tickstoffoxydgases zu bestimmen, die Natur der daraus ervorgehenden Verbindung festzusetzen, und die etwanien Reactionen derselben zu studiren.

Alle löslichen Eisenoxydulsalze, ohne Ausnahme, betzen, wenn sie aufgelöst sind, die Eigenschaft, bei ihrer erührung mit Stickstoffoxydgas, eine bestimmte Menge esselben zu verschlucken. Die Säure des Salzes übt einen Einflufs auf die Verbindung, und die absorbirte lenge ist proportional der Base. Diese Menge wurde owohl dem Volum als dem Gewichte nach bestimmt. ur Bestimmung der Absorption, dem Volumen nach, urden graduirte Glocken, trockenes Gas, wohl krystalsirte Salze und ein durch Kochen möglichst von Luft efreites Wasser angewandt.

Um direct das Gewicht des absorbirten Gases zu estimmen, bediente man sich des Apparats, welchen Ir. Liebig bei Pflanzenanalysen zur Wägung der Kohensäure anwendet [1]). Nachdem der leere Apparat geägt worden, wurde eine gewisse Menge trocknen und rystallisirten Salzes hineingeschüttet, er dann wieder geägt, eine zweckmäfsige Menge Wasser hinzugeschüttet, nd er nun zum dritten Mal gewägt. Dann wurde ihm ittelst einer Kautschuckröhre eine Woulf'sche Flasche ngefügt, aus welcher man trocknes Stickstoffoxydgas ntwickelte. Aus einer mit dieser Flasche verbundenen)uelle von Schwefelwasserstoff füllte man die Apparate

1) S. Annal. Bd. XXI. Taf. I. Fig. 2.

mit diesem Gase, um die Bildung der Untersalpetersäure zu verhindern; wenn die Luft ausgetrieben war, entfernte man das Schwefelwasserstoffgas, und fing dann erst mit der Entwicklung des Stickstoffoxydgases an. Erst nach langer Zeit war die Absorption vollständig, dabei färbte sich die Flüssigkeit immer mehr und mehr, und zuletzt ward sie intensiv schwarz. Da indefs der Ueberschufs des Gases Wasserdampf mit sich fortführte, so liefs man es, ehe es in die freie Luft ging, durch eine gewogene Röhre mit Chlorcalcium streichen, wo es das aus der Salzlösung fortgenommene Wasser absetzen mufste. Nach Beendigung der Absorption wurde der Apparat und das Chlorcalcium-Rohr mit tarirten Wachskügelchen verstöpselt, um den Einflufs der Luft sowohl von der im Apparat befindlichen Atmosphäre als auch von der Salzlösung abzuhalten. Man wägte, und die Gewichtszunahme gab das Gewicht des absorbirten Gases.

Nach diesem Verfahren erhielt man mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Eisenchlorür folgende Resultate:

Schwefelsaures Eisenoxydul.

I. 3,34 Grm. =	2 Grm. wasserfr. Salz	absorb.	138 C. C. Gas [1])
	1 Grm. - -	also	69 C. C. -
II. 1 Grm. =	0,581 G. - -	absorb.	40,9 C.C. -
	1 Grm. - -	also	70,3 C.C. -
III. 2,846 G. =	1,236 G. - -	absorb.	87,1 C.C. -
	1 Grm. - -	also	70,4 C.C. -

Eisenchlorür.

IV. 0,9 Grm. absorbirt. 68 C. C. — 1 Grm. also 75 C. C.

V. 1,807 krystall. Chlorür = 1,145 Grm. wasserfr. absorbirt. 90 C. C. — 1 Grm. wasserfr. Chlorür, also 75 C. C.

VI. 0,812 Grm. wasserfr. Chlorür absorb. 66,8 C. C. — 1 G. also 74 C. C.

1) Nach gemachten Correctionen wegen der Temperatur, des Drucks und des Wasserdampfs.

In dem Apparate des Hrn. Liebig war die Ab-
orption folgende:

Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul.

'II. 2,964 Grm. Salz = 1,71 Grm. wasserfr. Salz absorb. 0,157 Grm. = 116 C. C. Gas, also 1 Grm. 66,8 C.C. oder 9,1 Gewichtsprocente.

'III. 4,2 Grm. Salz absorb. 0,215 Grm. oder 159 C. C., also 1 Grm. Salz 65,1 C. C.

Angenommen, dafs 1 Atom trocknes schwefelsaures ;isenoxydul oder Eisenchlorür (worin ein Atom oder 00 Sauerstoff, oder 442 Chlor) ein Atom Stickstoff- xydgas, worin 50 Sauerstoff, absorbire, findet man durch .echnung, dafs die Absorption betragen müfste:

für 1 Grm. trockn. schwefels. Eisenoxydul 66,7 Cubik- entimeter oder 9,0 Gewichtsprocente,

für 1 Grm. trockn. Eisenchlorür 71,1 Cubikcentimeter der 10,7 Gewichtsprocente,

welche Resultate mit denen der Versuche überein- immen.

Diefs ist nicht ganz der Fall mit der in Volumen rhaltenen Absorption; bei ihr giebt der Versuch gegen ie Rechnung einen kleinen Ueberschufs; dieser rührt idefs von der wohlerwiesenen Eigenschaft dieser Ver- indung her, dafs sie, wenn sie nach ihrer Sättigung mit inem Ueberschufs von dem Gase in Berührung bleibt, auerstoff auf Kosten des Stickstoffoxydgases absorbirt, m das Eisen in Oxyd zu verwandeln.

Das von den genannten Lösungen absorbirte Stick- offoxydgas ändert seine Natur nicht; das Eisensalz bleibt eständig im Zustand des Oxyduls, und man kann es urch Erwärmung wieder erhalten, wie es angewandt ar. Zwar bildet sich ein wenig Eisenoxyd und es ent- ickelt sich ein wenig Stickgas, allein diese partielle Zer- :tzung rührt von dem aufserordentlichen Desoxydations- ermögen des Eisenoxyduls her, und gehört nicht zu den härirenden Eigenschaften der Verbindung. Was fer-

ner beweist, dafs das Eisensalz seinen Zustand nicht ändert, ist, dafs, wenn man die Lösung im Vacuo eindampft, alles Stickstoffoxydgas entweicht, und reines Eisenoxydulsalz unverändert zurückbleibt.

Es mufs hinzugefügt werden, dafs Kaliumeisencyanür kein Berlinerblau mit dieser Verbindung giebt. Es bildet sich vielmehr ein eigenthümlicher, röthlich brauner, flockiger Niederschlag, in welchem alles Stickstoffoxydulgas mit niedergerissen wird. Denn wenn man den Versuch unter einer graduirten Glocke, in Gegenwart eines Ueberschusses von dem Gase, anstellt, ändert dieses sein Volum nicht; das neue Cyanür ist übrigens sehr wenig beständig, denn an der Luft wird es augenblicklich zu Berlinerblau.

Phosphorsaures Natron, so wie überhaupt alle Salze, welche durch Doppelzersetzung zu unlöslichen Niederschlägen mit den Eisenoxydulsalzen Anlafs geben, bilden, wenn letztere Salze mit Stickstoffoxydgas gesättigt sind, Verbindungen, in welchem das gesammte Gas gebunden zurückbleibt. Der vom phosphorsauren Natron gebildete Niederschlag ist röthlich braun; an der Luft blafst er aus und geht in phosphorsaures Eisenoxyd über.

Die merkwürdige Instabilität dieser Verbindungen macht es besonders schwer, ihr Verhalten gegen Alkalien zu studiren. Im Moment, wo man Alkali hinzusetzt, sieht man einen grauweifsen Niederschlag entstehen, der, wie das Eisenoxydulhydrat, bald in ein bläuliches Grün und Gelb übergeht, und zugleich entwickelt sich Stickgas. Wahrscheinlich schlägt sich anfangs das Stickstoffoxydgas in Verbindung mit dem Eisenoxydul nieder, allein die sehr ephemere Verbindung zersetzt sich im Augenblick unter Bildung von Eisenoxyd. Es bildet sich übrigens weder ein salpetersaures noch salpetrigsaures Salz der angewandten Base.

Bei Erwägung dieser Reactionen könnte man glauben, dafs in diesen Verbindungen das Stickstoffoxyd eine

ähnliche Rolle wie der Sauerstoff spiele; wenigstens ist gewiſs, daſs das Stickstoffoxyd, welches in diese Verbindung eingeht, genau die Menge Sauerstoff enthält, welche zur Umwandlung des Eisenoxyduls im Oxyd erfordert wird; auch ist nicht weniger gewiſs, daſs das Stickstoffoxyd daraus durch verschiedene Fällmittel in Gestalt eines unlöslichen Salzes niedergeschlagen werden kann; und daſs es selbst das Eisenoxydul in seiner Fällung begleitet. Beschränkt man sich demnach auf diese Thatsachen, so sieht es aus, wie wenn das Eisenoxydul sich mit dem Stickstoffoxyd zu einer neuen Base verbinde. Betrachtet man aber diese Verbindung als eine Base, so müſste sie z. B. mit der Schwefelsäure, wenn die gewöhnlichen Gesetze gültig bleiben, ein Salz bilden, in welchem der Sauerstoff der Säure zu dem der Base =3:1,5 wäre, also ein basisches Salz. Diese Betrachtung veranlaſste den folgenden Versuch. Zu schwefelsaurem Eisenoxydul wurde soviel Schwefelsäure hinzugefügt, daſs der Sauerstoff dieser letztern zu der der Base in demselben Verhältniſs stand, wie in den neutralen schwefelsauren Salzen [1]). Die so vorbereitete Lösung absorbirte indeſs genau dieselbe Menge Stickstoffoxydgas als die neutrale Lösung, und die äuſsere Beschaffenheit und die Instabilität der Verbindung hatten sich dadurch um nichts geändert. Ist nun im letztern Fall die Schwefelsäure wirklich durch einen Theil des Stickstoffoxydgases gesättigt? und ist dieſs die wahre neutrale Verbindung, jenes nur ein basisches Salz?

Das einzige Mittel, um diese Aufgaben zu lösen, war der Versuch ein krystallisirtes Produkt zu erhalten. Es wurden mehre Versuche in dieser Beziehung angestellt. Da es nöthig war, die Luft abzuhalten, und doch eine

1) Soll unstreitig heiſsen: daſs der Sauerstoff der Säure zu der der Base, wenn diese sich vollständig oxydiren würde, in gleichem Verhältnisse stände, wie in den neutralen schwefelsauren Oxydsalzen. *P.*

freiwillige Abdampfung anzuwenden, so liefs man unter einer Glasglocke eine mit Gas gesättigte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul lange Zeit neben zerstückeltem Chlorcalcium stehen, so dafs es das überschüssige Stickstoffoxydgas unaufhörlich trocknen und dadurch das Wasser der Lösung absorbiren mufste, ohne mit dieser in Berührung zu kommen. Bei einer gewissen Stufe der Concentration ging indefs das in der Verbindung enthaltene Eisenoxydul durch Zersetzung des Gases, welches es absorbirt hatte, in Eisenoxyd über, so dafs das getrocknete Produkt nun aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd bestand. Es würde demnach eben so schwierig seyn, diese Verbindung krystallisirt zu erhalten, als das salpetersaure Eisenoxydul mittelst Eisen und Salpetersäure.

Es wurde versucht, ob nicht andere Metalllösungen ähnliche Reactionen wie die Eisensalze mit dem Stickstoffoxydgas gäben, und dabei folgende Resultate erhalten.

Das Gas wurde vom Zinnoxydchlorür und salpetersauren Quecksilberoxydul absorbirt, allein die Produkte waren ganz anders, hatten keine Aehnlichkeit mit den vorhergehenden. Das Zinnchlorür zersetzte das Stickstoffoxydgas, und nahm ihm die Sauerstoffmenge, welche es nöthig hat, um in Zinnoxyd überzugehen. Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Stickstoffoxyd stehen gelassen, setzte nach einiger Zeit ein krystallisirtes Salz ab; es bildete sich salpetrigsaures Quecksilber (*hyponitrite*) und da diefs Salz weit weniger löslich als das salpetersaure Oxydul ist, die Einwirkung auch stufenweis geschah, so setzte es sich krystallirt ab. In diesem Fall ward das Gas ohne Rückstand in grofser Menge absorbirt.

Aus der Gesammtheit dieser Thatsachen über die Einwirkung des Stickstoffoxydgases auf die Eisensalze kann man schliefsen, dafs diese Einwirkung eine ganz

specifische ist, und kein Analogon in der Mineralchemie hat (*L'Insitut* XXI. p. 182.).

VI. *Ueber eine Erscheinung bei der Destillation von Salpetersäure und von Chlorwasserstoffsäure; von C. Wittstock.*

Bei der Destillation gröfserer Mengen von Salpetersäure und auch von Chlorwasserstoffsäure habe ich immer eine Erscheinung beobachtet, welche die Operation sehr häufig mifslingen macht, und welche ich in keinem Lehrbuche der Chemie erwähnt finde. — Destillirt man ein Gemenge von Salpeter und englischer, mit einem Drittel ihres Gewichts an Wasser verdünnter Schwefelsäure, und zwar in solchem Verhältnifs, dafs die Säure mit dem Kali des Salpeters doppelt schwefelsaures Kali bilden kann, so tritt, wenn die bis dahin klare Mischung in der Retorte anfängt trübe und milchig zu werden, plötzlich eine sehr rasche Entwicklung von Salpetersäure ein, wobei die Flüssigkeit aus einem ruhigen Kochen in ein stürmisches Aufwallen übergeht. Während dieses Vorgangs, welcher nur wenige Minuten dauert, setzt sich in der Retorte eine grofse Menge festen Salzes ab. Dieser Umstand verursacht häufig ein Zersprengen der Retorte, wenn dieselbe nicht zur rechten Zeit abgekühlt wird. Etwas Aehnliches findet bei der Destillation von Chlorwasserstoffsäure statt. Hat man Kochsalz mit soviel englischer Schwefelsäure übergossen, als nothwendig ist, um dasselbe in saures schwefelsaures Natron zu verwandeln, so tritt, wenn dasselbe sich in fester Form auszuscheiden beginnt, ebenfalls plötzlich eine rasche Entwicklung von Chlorwasserstoffgas ein.

Beide Erscheinungen sind offenbar die Folge der sehr starken Wärmeentwicklung, welche bei der plötz-

lichen Krystallisation der sauren schwefelsauren Salze statt findet; auch mögen die Salze auf ähnliche Art die Gase ausscheiden, wie es feste Körper überhaupt in andern Fällen thun. Man vermeidet die unangenehmen Folgen dieser Erscheinung, wenn man um die Zeit, da sie sich einstellt, sehr schwach feuert. Hat man 20 Pfund Salpeter oder Kochsalz genommen, so sind zur vollständigen Zersetzung desselben etwa 20 Stunden erforderlich, und der Punkt, da sich das Salz ausscheidet, und man also schwach feuern mufs, tritt nach ungefähr 13 Stunden ein.

VII. *Ueber die Bildung der Essigsäure auf unorganischem Wege.*

Bekanntlich hat man sich schon mehrmals bemüht, Essigsäure auf sogenanntem unorganischem Wege zu erzeugen. Einen neueren Versuch dazu hat Hr. Matteucci gemacht. Die Essigsäure, im concentrirtesten Zustande, $C_4 H_6 O_3 + H_2 O = C_4 H_8 O_4$ als eine Verbindung vom Kohlenoxyd ($C_4 O_4$) und Wasserstoff (H_8) ansehend, leitete er das erstere Gas in Wasser, worin feinzertheiltes Kupfer suspendirte; er vermuthete, das Kupfer werde sich auf Kosten des Wassers oxydiren, und der frei gewordene Wasserstoff sich mit dem Kohlenoxyd zu Essigsäure verbinden. Wirklich will er auch nach einiger Zeit eine blaue Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd erhalten haben. (*Ann. d. ch. et ph.* 52, 134.) — Hiegegen bemerkt Berzelius (Jahresb. XIII, 223.) erstlich, dafs bei diesem Versuch höchstens ein unlösliches basisches Salz entstehen könne, da sich gegen 1 At. gebildeter Essigsäure stets 4 At. Kupfer oxydiren müfsten, zweitens aber auch, dafs er den Versuch durchaus ohne allen Erfolg wiederholt habe.

1834. ANNALEN №. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

VIII. *Ueber das Dickflüssigwerden des geschmolzenen Schwefels; von J. Osann.*

Es ist eine bekannte und oft beschriebene Thatsache, dafs der geschmolzene Schwefel bei fortgesetzter Erhizzung dickflüssig und zähe wird, und beim Erkalten in den Zustand der Dünnflüssigkeit übergeht, in welchem er eine Zeitlang verbleibt, bevor er erstarrt. Diese Erscheinung scheint mit unserer Wärmelehre nicht in Einklang gebracht werden zu können, da eine Flüssigkeit, bei erhöhter Temperatur, durch die Ausdehnung dünnflüssiger, und bei erniedrigter dickflüssiger werden müfste. Dieselbe Erscheinung zeigen auch einige Salzauflösungen [1]). Von diesen habe ich in einigen Aufsätzen, welche schon vor mehreren Jahren in diesen Annalen und in Kastner's Archiv bekannt gemacht worden sind, gezeigt, dafs die Ursache ihres Gerinnens in der Wärme und Flüssigwerdens in der Kälte, in einer durch die Temperatur veränderten chemischen Verwandtschaft ihrer Bestandtheile zu setzen ist, welche eine Zersetzung der Flüssigkeit zu Folge hat. Es bleibt also nur noch der Schwefel als Ausnahme übrig. Aber auch diese Ausnahme verliert als Einwendung gegen die bisherige Theorie der Wärme dadurch, dafs die Einfachheit des Schwefels nicht als absolut anzunehmen ist. Ich meine hiermit nicht, dafs man die Zusammengesetztheit desselben für wahrscheinlicher halten solle, als die anderer Körper, sondern dafs man von ihr nicht als von etwas Unumstöfslichen ausgeben könne.

1) In neuester Zeit hat auch Savart beobachtet, dafs das Wasser ein *Maximum* und ein *Minimum* der *Klebrigkeit* besitzt. S. diese Annal. Bd. XXIX. S. 361. P.

Es ist jedoch nicht nöthig, auf diese Weise die gegenwärtige Wärmelehre gegen diese einzige Ausnahme in Schutz zu nehmen. Noch innerhalb des Gebietes der Physik finden sich Gründe, welche uns diese Erscheinung als Ausnahme verschwinden lassen. Soll nämlich diese Erscheinung wirklich im Widerspruch mit dem Gesetz der Ausdehnung der Körper durch die Wärme seyn, so mufs gezeigt werden, dafs das Dickflüssigwerden des geschmolzenen Schwefels wirklich die Folge einer Zusammenziehung des flüssigen Schwefels bei erhöhter Temperatur ist. Diefs ist es aber gerade, was nicht statt findet. Nimmt man eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, bringt hierin Schwefel und setzt ihn, nachdem er geschmolzen ist, einer zunehmenden Temperatur aus, so sieht man deutlich, dafs er sich fortwährend ausdehnt, und beim Dickflüssigwerden das Maximum seiner Ausdehnung erreicht. Ebenso gewahrt man ein Zusammenziehen beim Erkalten. Um diese Beobachtung in die Form eines Versuchs zu bringen, verfuhr ich folgendermafsen.

Es wurde eine an einem Ende verschlossene Glasröhre von 1″ Durchmesser und 8″ Höhe in einen mit Sand gefülltem Platintiegel gesteckt, so dafs die Hälfte davon bedeckt war. In dieser wurde Schwefel zum Schmelzen gebracht, und in den flüssigen Schwefel ein zu diesem Versuch eingerichtetes Aräometer von Glas, von der gewöhnlichen Form, dessen oberer Theil in einem Glascylinder besteht, eingelassen. Mit dem Erhitzen des Schwefels wurde fortgefahren, bis das Aräometer, welches fortwährend sank, seinen Stand nicht mehr veränderte. Der Schwefel war braun und dickflüssig, und es zeigten sich in ihm Blasen, welche als Beweis dienen können, dafs er zu sieden anfing. Es wurde jetzt gemessen, um wieviel der Glascylinder des Aräometers über den Rand der Glasröhre hervorragte. Hierauf wurde die Glasröhre aus dem Sande genommen, und aufrecht

zum Erkalten hingestellt. In dem Maafse, als er jetzt erkaltete und dünnflüssiger wurde, stieg das Aräometer. Als der geschmolzene Schwefel am Boden der Röhre zu erstarren anfing, wurde der nunmehrige Abstand der Spitze des Aräometers von dem Rande der Röhre gemessen, und somit das Verhältnifs der Dichtigkeiten gefunden. Zwei Versuche gaben folgende Resultate:

1) der Stand des Aräometers über dem äufseren Rand der Glasröhre im Zustande des Maximums der Dickflüssigkeit des Schwefels war 2″ 10‴,5, und nach dem Erkalten 3″ 7‴,5, Zahlen, welche einem Verhältnisse von 27 : 34 entsprechen.

2) Stand des Aräometers vor dem Erkalten 2″ 3‴, und nach dem Erkalten 3″ 1‴,5, entsprechend einem Verhältnisse von 27 : 37,5.

Von diesen zwei Versuchen halte ich den letzten für den gelungneren. Die stattgefundene Differenz zwischen beiden Versuchen hat darin seinen Grund, dafs bei der grofsen Zähigkeit des dickflüssigen Schwefels das Steigen und Fallen des Aräometers bei weitem schwieriger vor sich geht, als es bei andern Flüssigkeiten der Fall ist.

Aus diesen Versuchen geht nun unläugbar hervor, dafs die dickflüssige Beschaffenheit des geschmolzenen Schwefels, oder das sogenannte Erstarren desselben, nicht von einer Contraction durch die Wärme abzuleiten ist. Es geht ferner daraus hervor, dafs Zähigkeit und Dichtigkeit einer Flüssigkeit in keinem unmittelbaren Verhältnisse zu einander stehen, wie diefs auch bei andern Flüssigkeiten leicht nachweisbar ist. Es fällt daher diese einzige noch vorhandene Ausnahme hier weg, wobei ich noch bemerke, dafs das Gerinnen des Eiweifses nicht hieher zu rechnen ist, weil beim Erkalten desselben kein Wiederflüssigwerden statt findet.

Um das Eigengewicht des geschmolzenen Schwefels in diesen zwei Zuständen zu bestimmen, verfuhr ich folgendermafsen: Es wurde das Gewicht des Aräometers

genommen, und zu 19,27 Grmm. gefunden. Hierauf wurde in eine Cubikcentimeterröhre Wasser gegossen. Das Volum desselben betrug 155 C. C. Es wurde jetzt das Aräometer soweit eingelassen, dafs sein Stand dem entsprach, welchen es im dickflüssigen Schwefel eingenommen hatte. Das Wasser war hierdurch auf 166 gestiegen. Als dasselbe so weit gehoben ward, dafs sein nunmehriger Stand dem entsprach, welchen es im dünnflüssigen Schwefel eingenommen hatte, gab es die Wasserhöhe zu 165 C. C. Demnach beträgt das Volumen des durch das Aräometer verdrängten geschmolzenen Schwefels im dickflüssigen Zustande 11, im dünnflüssigen 10 C. C. Und hiernach ist das Eigengewicht des gsschmolzenen Schwefels in ersterem Zastande 1,751, im letztern 1,927. Diese Angabe weicht wenig von denen des Eigengewichts des festen Schwefels ab, welche zwischen 1,98 und 2,00 liegen. Es war diefs zu erwarten, da diese Bestimmung für den Moment gilt, bei welchem der Schwefel zu erstarren anfängt. Zugleich geht daraus hervor, dafs beim Erstarren keine einigermafsen beträchtliche Ausdehnung des Schwefels statt findet.

Die früher von mir untersuchten gerinnenden Flüssigkeiten gewinnen jetzt nach der Entdeckung der Isomerie ein neues Interesse, da sie offenbar schöne Beispiele von durch Wärme bewirkten metamerischen Modificationen abgeben. Von ihnen dürfte besonders die Verbindung von weinsteinsaurem Kalk mit Natron oder Kali hervorzuheben seyn. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung ein basisches Salz, bestehend aus 1 At. Weinsteinsäure, 1 At. Kalk und 1 At. Kali oder 1 At. Natron. Bei einer Temperatur, welche zwischen 70 bis 80° R. liegt, wird sie zersetzt. Das Alkali hat jetzt eine gröfsere Verwandtschaft zur Weinsteinsäure, und entzieht dem weinsteinsauren Kalk 2 At. Weinsteinsäure, wodurch basischer weinsteinsaurer Kalk, bestehend aus 1 At. Säure und 3 At. Kalk, ausgeschieden

l. In der Ausscheidung dieses Salzes, welches eine voluminöse Masse ausmacht, besteht das Gerinnen. n Erkalten treten die früheren Verwandtschaftskräfte ler ein, es entsteht einfacher weinsteinsaurer Kalk, cher sich nun wieder in dem Kali oder Natron auf- Drückt man durch W ein Atom Weinsteinsäure so läfst sich die Erscheinung des Gerinnens durch Formel darstellen:

$$3\,W\dot{C}a\dot{K} = W\dot{C}a^3 + W^2\dot{K}^3.$$

Ueber einige Erscheinungen bei der Bewegung von Flüssigkeiten; beobachtet von Hrn. E. F. Thayer.

er Verfasser, weiland Zögling der polytechnischen ıle in Paris, hat Flüssigkeiten in verschiedene Bewegen versetzt, und dabei Erscheinungen beobachtet, die der bisherigen Theorie im Widerspruch stehen. Er bt, dafs man diese in zwei Punkten modificiren müsse, lich: 1) durch Hinzuziehung neuer mechanischer Betungen beim Studium der hydrostatischen und hydroamischen Gesetze, und 2) durch Einführung eines neuen chemischen Elements, welches bisher in dieser Theorie achläfsigt ward: der verschiedenen Natur der Flüssigkei- Die von Hrn. Thayer beobachteten Erscheinungen ehen sich auf zwei Arten von Bewegungen, auf die delbewegung und die Rotationsbewegung um die Axe Gefäfses, eines Cylinders mit kreisrunder Grundfläche.

1) *Erscheinungen bei der Pendelbewegung.* — Sind i Flüssigkeiten über einander gelagert in einem Ge-, dem man eine Pendelbewegung giebt, so bemerkt , dafs die Oberfläche, in Bezug auf das Gefäfs, bei-e fest und gegen den Radius des Pendels senkrecht

bleibt, dafs aber die Trennungsfläche beider Flüssigkeiten keineswegs der Oberfläche parallel bleibt, sondern eine sehr merkliche Oscillationsbewegung annimmt. Sie neigt sich, in Bezug auf die Oberfläche, so dafs die Schicht der obern Flüssigkeit abwechselnd an der einen Seite des Gefäfses dünn, und an der andern dick wird. So lange die Pendeloscillation langsam ist und wenig Amplitude hat, bleibt diese Trennungsfläche beinahe eben; so wie aber diese Bewegung rasch wird, und eine grofse Amplitude erreicht, sieht man sie eine krumme Gestalt annehmen, die sowohl mit der Natur der Flüssigkeiten als auch mit deren respectiven Dichtigkeiten und Mengen variirt.

Die Bewegung der Trennungsfläche geschieht nicht immer in demselben Sinne. Ist die Oscillation klein und die Bewegung langsam, so sieht man die Trennungsfläche an der Seite, wohin das Pendel geht, sich der Oberfläche nähern. So erreicht die obere Schicht das Minimum ihrer Dicke an der linken Seite, sobald das Gefäfs an der linken Gränze seiner Oscillation angelangt ist, und umgekehrt an der rechten Seite, wenn dieses die rechte Gränze erreicht.

Wenn aber die Oscillation an Amplitude und Schnelligkeit zunimmt, tritt das Minimum der Dicke der obern Schicht später ein. Dann findet diefs Minimum nicht mehr an der Gränze der Oscillation statt, sondern etwas später, wenn das Gefäfs schon wieder rückgängig geworden ist. Zuletzt stellt es sich erst im Momente ein, wenn das Gefäfs an der entgegengesetzten Gränze seiner Oscillation angelangt ist. Wenn demnach die Bewegung sehr rasch ist, senkt sich die obere Flüssigkeit auf der Seite, wohin das Pendel geht, während, wenn die Bewegung langsam geschieht, die untere Flüssigkeit an dieser Seite steigt.

Ist die Oscillation sehr grofs, so verläfst die leichtere Flüssigkeit zum Theil die Oberfläche, und wird da-

elbst durch die schwerere ersetzt. Erreicht das Pendel ar die oberhalb des Centrums liegende Vertikale, so efindet sich die schwerere Flüssigkeit gänzlich an der Oberfläche, und die leichtere Flüssigkeit am Boden des efäfses. Steigt das Pendel an der andern Seite herab, o nehmen die Flüssigkeiten, indem sie ihre Bewegung rtsetzen, allmälig ihre ursprünglichen Orte wieder ein. ei diesem vollständigen Umlauf bleibt die Oberfläche st, so dafs die Flüssigkeiten, indem sie übereinander inweggleiten, sich in einem verschlossenen Gefäfse zu efinden scheinen.

Wenn drei und mehre Flüssigkeiten übereinander elagert sind, so sieht man die Trennungsflächen sich ach denselben Regeln, wie bei zwei Flüssigkeiten, beegen; so dafs sie einander fast parallel bleiben. Ist defs die Bewegung sehr rasch, so berühren sie einaner bisweilen zuletzt an der Seite, und man sieht die lüssigkeiten, welche durch eine dazwischen liegende chicht getrennt waren, in einander fliefsen.

Wenn eine einzige Flüssigkeit oscillirt, giebt es in rem Innern analoge Ströme, wie die, welche sich bei ehren Flüssigkeiten durch die Bewegungen der Trenngsflächen kund geben. Der obere Theil der Flüssigeit bewegt sich im gleichen Sinne mit dem Pendel, der ntere Theil dagegen im entgegengesetzten. Diefs sieht an, wenn man leichte, schwebend bleibende Körper in e Flüssigkeit schüttet.

2) *Erscheinungen bei der Rotationsbewegung.* — Venn man ein Gefäfs, das übereinander liegende Flüsgkeiten enthält, sich um seine Axe drehen läfst, nimmt e Oberfläche immer eine concave Gestalt an; allein e Krümmung derselben variirt mit der Natur der Flüsgkeiten.

Was die Trennungsflächen betrifft, so sind sie zueilen concav, zuweilen convex. Die Gestalt, welche e annehmen, hängt nicht blofs von den respectiven Dich-

tigkeiten und Mengen der Flüssigkeiten ab, sondern auch von deren Natur. Wenn die Bewegung an Schnelligkeit zunimmt, geht die Convexität auch in Concavität über.

Beispiele: Oel auf Wein oder Wasser gebracht, giebt eine convexe Trennungsfläche. Diese Fläche tangirt zuletzt die Oberfläche, welche concav ist, und darauf schneidet sie letztere, so dafs das Oel nur einen Ring bildet, und der Wein die Mitte der Oberfläche einnimmt. Wird die Bewegung aufserordentlich grofs, so geht die Trennungsfläche zuletzt aus dem Convexen in das Concave über, und die Oberfläche, die ihrerseits auch sehr concav ist, besteht nur aus Oel.

Terpenthinöl auf Wein gebracht, giebt bei der Pendelbewegung eine ungemein unruhige Trennungsfläche. Bei der Rotationsbewegung beugt sich die Oberfläche wie die Trennungsfläche nur sehr schwierig. Ist die Bewegung langsam und die Menge des Oels gering, so erhält man eine schwache Convexität, welche, so wie die Rotation rascher wird, gleichfalls in eine, obwohl schwache Concavität übergeht.

Oel, gegossen auf wäfsrigen Weingeist (*mélange alcoolique*), von dem es in der Dichtigheit nur aufserordentlich wenig abwich, giebt eine starke Convexität. Ist der Dichtigkeitsunterschied auch noch sehr klein, aber von entgegengesetzter Art, so dafs das Oel sich unter dem Weingeist befindet, so erhält man eine starke Concavität.

Als Oel und Weingeist, von gleicher Dichte genommen, und nacheinander in gleicher Menge unter eine gleich dicke Schicht von Terpenthinöl gebracht wurden, gab, bei durchaus gleicher Rotationsbewegung, in beiden Fällen das Oel eine sehr starke, und der Weingeist eine sehr schwache Concavität. Und dennoch gab es in diesen beiden Fällen keinen andern Unterschied, als den

n der Natur und gegenseitigen Affinität der Flüssig-
iten abhängigen.

Schichtet man drei Flüssigkeiten übereinander, so
halten die Trennungsflächen die Gestalten, welche sie
i zwei Flüssigkeiten angenommen hatten. Sind z. B.
lcohol, Oel und Wasser aufeinander gelagert, so hat
s Oel oben eine concave und unten eine convexe
berfläche, und diese Flächen nähern sich, wenn die Ro-
tionsbewegung schneller wird, so dafs dann Alcohol
d Wasser einander berühren, und nur durch ein Oel-
iutchen getrennt sind. Fügt man noch Terpenthinöl
nzu, so bleiben die Trennungsflächen der drei vorher-
nannten Flüssigkeiten fast unverändert; die zwischen
m Alcohol und dem Terpenthinöl ist concav, und wird
bei erhöhter Rotationsgeschwindigkeit in dem Grade,
fs sie die Mitte der unteren Trennungsfläche zwischen
m Alcohol und dem Olivenöl, folglich auch die, diese
tztere tangirende Scheidefläche zwischen dem Alcohol
d Wasser berührt.

Es bleiben nun noch, setzt Hr. Thayer hinzu, die
rscheinungen zu untersuchen, welche übereinander ge-
gerte Flüssigkeiten bei andern Bewegungen, unter an-
rn bei Fortbewegungen in geraden und krummen Li-
en annehmen. Man mufs dann bei allen diesen Be-
egungen die verschiedenen Gestalten der Oberflächen
d Trennungsflächen, in Bezug auf die bei jedem Ver-
che stattfindenden Umstände, mit Genauigkeit bestim-
en. Der Verfasser hat sich vorgenommen, der Pariser
cademie späterhin die Früchte seiner ferneren Unter-
chungen vorzulegen. Als Commissäre zum Bericht für
e gegenwärtige Arbeit sind ernannt: die HH. Gay-
ussac, Dulong und Hachette (*L'Institut* No. 21.
179).

X. *Ueber den analytischen Ausdruck für die Spannkraft des Wasserdampfs. Aus einem Briefe des Hrn.* Biot *an die Pariser Academie vom 28sten October* 1833.

Es ist mir gelungen, die Spannkraft des Wasserdampfs durch eine sehr einfache Formel auszudrücken, welche die Variationen dieser Kraft von — 20° C. bis + 220° C., d. h. innerhalb des ganzen Temperatur-Intervalls, das die bisherigen Versuche umfaſsten, mit eben der Genauigkeit, wie die Beobachtung es gethan, darstellt.

Dieser Ausdruck bezieht sich auf den Logarithmen der Spannkraft und weicht ab von allen bisherigen, besonders für eingeschränktere Temperatur-Intervalle versuchten. Er ist analog den analytischen Ausdrücken, welche die Transmission der Wärme durch feste Körper vorstellen, nur spielt hier die Temperatur die Rolle wie dort die Transmissionszeit. Er verändert seine Form nicht, wenn man den Anfangspunkt auf diesen oder jenen Punkt der Thermometerskale verlegt. Dadurch und durch seine erstaunliche Uebereinstimmung mit den Versuchen, scheint er mir alle Kennzeichen eines physischen Gesetzes zu haben.

Er schlieſst vier Constanten ein, welche ich folgendermaſsen bestimmt habe.

Ich nehme von Hrn. Gay-Lussac's Beobachtungen die bei — 20° C. und die bei + 40° C., und vereinige damit zwei Beobachtungen der Hrn. Arago und Dulong, eine bei 160° und die andere bei 220° C. des Luftthermometers, denn das Gesetz würde seine ganze Einfachheit verlieren, wenn man darin die Unregelmäſsigkeiten des Quecksilberthermometers einführen wollte [1]).

1) Um mir diese Beobachtungen genau für den angegebenen Punkt

Ich verweile bei diesem Genauigkeitsdetail, weil es geeignet ist, die Folgerungen aus der Formel für einen sogleich anzugebenden Punkt von großser physikalischer Wichtigkeit sicherer zu machen.

Bei Ausdrücken von der Form, welche ich angewandt habe, hängt die Bestimmung der Constanten bekanntlich von der Lösung einer numerischen Gleichung ab, deren Grad halb so grofs ist, als die Zahl dieser Constanten. Allein ich habe bei dieser Operation einen neuen Weg eingeschlagen, welcher, indem er den successiven Einflufs der Data, denen man die Formel anpafst, unter einem sehr einfachen Gesichtspunkt darstellt, einzusehen und im Fortgang der Rechnung gewissermafsen abzulesen erlaubt, welchen Grad von Fixität die Resultate erlangen. In dem besondern Fall mit dem Wasserdampf, hat die Endgleichung vom zweiten Grade, die zu lösen ist, zwei Wurzeln von solcher Form, dafs die Spannkraft nicht bis in's Unendliche wachsen kann; und man kann ihnen diese Form nicht nehmen, als wenn man in den Beobachtungen ungeheure, mit deren Gesammtheit durchaus unverträgliche Fehler voraussetzt. Sehr wahrscheinlich, wenn nicht völlig gewifs, wird daher die

zu verschaffen, verfuhr ich wie die Astronomen, wenn sie unvollkommene Tafeln zu berichtigen haben. Zunächst interpolirte ich local und durch blofse Proportionaltheile die diesen Punkten benachbartesten Beobachtungen. Mit diesen genäherten Angaben erhielt ich eine erste Bestimmung der Constanten, welche sich der Gesammtheit der Beobachtungen schon sehr gut anschlofs. Durch Versetzung der so erhaltenen approximativen Formeln auf die vier bezeichneten Punkte, reducirte ich nun streng die benachbarten, oberhalb wie unterhalb liegenden Beobachtungen, wie man sich in der Astronomie der schon construirten Tafeln bedient, um Beobachtungen auf das Solstitium und Aequinoxium zu reduciren, die diesen Punkten vorhergehen oder nachfolgen.

Die Beobachtungen von Hrn. Gay-Lussac zwischen —20° und +100° C. bilden eine sehr schätzbare und noch nicht bekannt gemachte Reihe, die derselbe mir gütigst mittheilte.

Folgerung, zu der sie führen, die nämlich: dafs die Spannkraft des Wasserdampfs *beobachtet, wie wir es thun,* in einem verschlossenen Raum, in Berührung mit flüssigem Wasser, nicht unendlich wächst, sondern fortwährend einer Gränze entgegengeht, welche die bisherigen Versuche auf 1200 Atmosphären festsetzen. Es ist sehr zu wünschen, dafs die Anstrengungen der Physiker sich vereinigen, um diesen so wichtigen Punkt zu bewahrheiten.

Ich nehme überdiefs an, wie es nöthig ist, dafs die beiden Gruppen von Versuchen mit selbst regulirten Thermometern angestellt sind, d. h. mit solchen, die 100° in destillirtem Wasser zeigen, welches unter dem Druck von 760 Millimetern Quecksilber von der Temperatur des schmelzenden Eises siedet. Diefs sind meine einzigen Angaben für das ganze Intervall von 240 Graden, welche die bisherigen Versuche umfassen. Sie lassen demnach an jedem der beiden Enden dieses Intervalls einen partiellen Bogen von 60°, und in der Mitte einen von 120°, welche alle durch keine Beobachtung festgesetzt sind. Mittelst der so bestimmten Constanten giebt die Formel indefs alle dazwischen liegenden Spannkräfte mit einer eben so grofsen Genauigkeit, als die Beobachtungen. Die fast unvermeidlichen Fehler, welche man darin antrifft, scheinen sichtlich von den mit der unteren Beobachtung verbundenen Schwierigkeiten herzurühren, wo ein Centesimalgrad einem Unterschied von 0,06 Millimetern entspricht; und sie sind von der Art, dafs sie vollständig verschwinden, wenn man die Formel, statt sie dieser einzigen Beobachtung anzupassen, der Gesammtheit der in diesem delicaten Theil der Thermometerskale gemachten Beobachtungen anschmiegt. Die gröfste dieser Abweichungen steigt übrigens nur auf 1°, welche, in der Temperatur, wo sie vorhanden ist, einem Viertel-Millimeter entspricht. Ist man aber einmal aus diesen schwierigen Versuchen heraus, z. B. bei +10° angelangt, so zeigen sämmtliche Beobachtungen, sowohl die unter

ll von Hrn. Gay-Lussac, als auch die über die-
ı Punkt von den Hrn. Taylor, Dulong und Arago
· zufällige Abweichungen, deren Gröfse meistens nur
ige Hundertel eines Grades, ein einziges Mal nur 0°,6
rägt. Die letztere Abweichung fällt jedoch auf die
te Beobachtung der Hrn. Dulong und Arago, welche
hrscheinlich einen kleinen Fehler enthält; denn sie
ch in der gleichen und selbst etwas gröfseren Gränzen
allen partiellen Interpolationen, mit denen ich sie
fassen wollte.

Ich sagte vorhin, dafs in dem Ausdruck für die
ınnkraft die Temperatur dieselbe Rolle spiele, wie die
it in den Variationen der fortgepflanzten Wärme. So
in diesen nämlich die Zeit zunimmt und sich von
anfänglichen Epoche entfernt, verschwinden succes-
die Exponentialgröfsen, welche die fortgepflanzte Tem-
ratur ausdrücken, bis endlich nur eine von ihnen zu-
kbleibt, welche den stabilen und definitiven Fortpflan-
gszustand ausdrückt. Ebenso ist in dem Ausdruck
die Spannkraft des Wasserdampfs, oder vielmehr für
Logarithmen dieser Kraft, die eine der beiden Ex-
ıentialgröfsen, welche seinen variabeln Theil zusam-
ısetzen, nur merklich in sehr niedern Temperaturen,
l sie nimmt rasch ab in dem Maafse, als sich der
mpf unter dem Einflufs einer stärkeren Wärme bil-
. Bei —20° C. z. B. erzeugt diese Exponentialgröfse
nah $\frac{1}{10}$ des gesammten Resultats der beiden varia-
n Glieder, bei +100° C. nur $\frac{1}{173}$, und bei +220° C.
ar nur $\frac{1}{3317}$. Deshalb ohne Zweifel schienen die
ınnkräfte für die höheren Temperaturen sich bisher
hter als die andern in die angewandten Interpola-
ısformeln zu fügen.

[Hr. Biot verspricht, der Akademie bald die Ab-
ıdlung mit allen Details seiner Arbeit vorzulegen. Er
d die Rechnung auch auf die von Hrn. Gay-Lus-
c beobachteten Spannkräfte des Aether- und des Al-

koholdampfs anwenden, um zu zeigen, dafs auch diese sich analytischen Formeln gleicher Art anfügen.] — (*L'Institut*. No. 26. p. 222.).

XI. *Künstlich krystallisirtes Schwefelblei; von Hrn. Becquerel.*

Man weifs, dafs Schwefelblei oder Bleiglanz, wegen seiner Flüchtigkeit, mittelst Sublimation in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten werden kann. Daraus hat man geschlossen, diese Substanz sey in den Gängen auf feurigem Wege entstanden. Indefs, da es gegenwärtig erwiesen scheint, dafs diese zuweilen neptunischen Ursprungs sind, so kann man nicht zweifeln, dafs nicht auch die Bleiglanze auf gleiche Weise gebildet worden seyen. Was diese Vermuthung noch zu bestätigen scheint, ist der Umstand, dafs man diese Substanz in allen Formationen antrifft, selbst in secundären des jüngsten Alters, deren wäfsriger Ursprung wohl erwiesen ist. Da die Chemie den Bleiglanz noch nicht krystallisirt zu erzeugen vermochte, so versuchte ich, ob man nicht durch Anwendung einer elektro-chemischen Methode dahin gelangen werde. Der Erfolg hat meinen Erwartungen entsprochen; doch will ich damit nicht behaupten, dafs die Natur einen ähnlichen Prozefs anwende; allein der, welchen ich kennen lehren will, wird wenigstens zeigen, dafs man mit Hülfe einer Flüssigkeit und zweier Substanzen, in zweckmäfsiger Anordnung, damit aus ihrer gegenseitigen Einwirkung ein elektrischer Strom erfolge, Bleiglanzkrystalle erhalten kann, die denen in Gängen vorkommenden ähnlich sind [1]).

1) Daraus folgt zugleich, wie wenig begründet der Schlufs ist, dafs, weil einiger Bleiglanz in der Natur vielleicht auf nassem Wege gebildet worden, ein jeder auf diesem Wege entstanden

Man nehme eine Röhre, 1 Decimeter lang, 5 bis 6 Millimeter weit und unten geschlossen, schütte auf den Boden derselben eine 2 bis 3 Centimeter hohe Schicht Schwefelquecksilber. Auf diese gieſse man eine Lösung von Chlormagnium, und stecke in dieselbe, bis zum Boden der Röhre hinab, einen Streifen Blei. Dann verschlieſse man den Apparat hermetisch und lasse ihn stehen. Nach vier bis sechs Wochen beginnt an den Wänden der Röhre, über dem Schwefelquecksilber ein grauer metallisch glänzender Niederschlag in einer sehr dünnen Schicht, welche nicht vom Glase abzulösen ist, und sich nach und nach mit andern Kryställchen bedeckt. Diese Kryställchen, mit einer Lupe oder einem Mikroskop betrachtet, erweisen sich als Tetraëder, von gleichem Ansehen wie der Bleiglanz. So wie man die Röhre öffnet, entwickelt sich ein Gas, von dem Geruch der Verbindungen des Schwefels mit Chlor und mit Wasserstoff (?). Prüft man einige Zeit hernach die Flüssigkeiten mit einer Säure, so entwickelt sich schweflige Säure. Der untere Theil des Bleistreifens ist in Folge der Verbindung des Bleis mit dem Quecksilber brüchig geworden.

Nichts ist leichter als die Erklärung aller dieser Resultate. Wenn Blei mit dem Chlorid eines Alkalis oder einer Erde, z. B. mit Chlormagnium in Berührung kommt, so bildet sich ein Doppelchlorid; Magnium wird in Folge dieser Reaction momentan frei, das Blei elektro-negativ, die Lösung elektro-positiv. Das erstere zieht das Quecksilber des Sulfurs an, während der Schwefel, das elektro-negative Element, sich zum Doppelchlorid begiebt, durch Vermittlung der unendlich dünnen, am Glase haftenden Schicht der Flüssigkeit, welche Schicht, wie ich neuerlich gezeigt habe, besondere Eigenschaften besitzt. Ein Theil des Schwefels verbindet sich mit dem Blei des

seyn müsse. — Die Krystallform des von Hrn. Becquerel erhaltenen Bleiglanzes spräche eher dagegen als dafür.

P.

Doppelchlorids, und bildet dadurch das krystallisirende Schwefelblei; der andere Theil verbindet sich dagegen mit dem Chlormagnium (?) und dem Chlor, welches mit dem Blei verbunden war. Daraus entsteht ein Sulfochlorid von Magnium (?).

Dauert der Prozeſs mehre Monate lang, so nimmt die Flüssigkeit, in der Nähe des Schwefelquecksilbers, eine röthliche Farbe an, welche die des Chlorschwefels ist. In der Lösung findet sich mittelst zweckmäſsiger Reagenzien keine Spur von Blei, was beweist, daſs dieſs Metall gänzlich vom Schwefel gefällt worden ist. Die Krystallisation des Schwefelbleis kann nur der Langsamkeit, mit welcher die Bildung dieser Verbindungen geschieht, zugeschrieben werden.

Das künstliche Schwefelblei krystallisirt in regelmäſsigen Tetraëdern, während die natürlichen Krystalle dieser Substanz, Würfel und Octaëder, oder Combinationen aus diesen beiden Gestalten darstellen. Da indeſs das regelmäſsige Tetraëder auch in dasselbe Krystallsystem gehört, so widersprechen diese beide Producte den Krystallisationsgesetzen nicht.

Ich sagte, daſs die innern Wände der Röhre, auf welche sich das Schwefelblei in ungemein dünnen Schichten absetzt, einen gewissen Einfluſs auf die Bildung desselben ausübten. Dieser Einfluſs ist wahrscheinlich dem analog, welchen ich bei dem Versuch angegeben habe, wo Kobaltoxyd in einem Glasrohr von kleinem Durchmesser mittelst Chromchlorür und Wasser reducirt ward. Die dünne am Glase haftende Schicht der Flüssigkeit begünstigt die Circulation des elektrischen Fluidums. Das Antimon, einem gleichen Verfahren wie das Blei unterworfen, giebt Lamellen und kleine Krystalle, deren Natur ich noch nicht bestimmen konnte, welche aber, allem Anscheine nach, Schwefelantimon sind. Dasselbe gilt vom Zink und Eisen, wobei indeſs die Apparate sehr langsam wirken. (*Ann. de chim. et de phys.* T. 53. p. 105.)

1. ANNALEN *No.* 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

Der Hydroboracit, eine neue Mineralspecies; von H. Heſs.

sen in der Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg den 13ten September 1833.)

ter einer Sammlung kaukasischer Mineralien fand sich welches man für Gyps gehalten hatte. Hr. v. Wörth, die Mineralien in Augenschein nahm, erkannte gleich Unterschied zwischen diesem Mineral und dem Gyps, fand, daſs es sich von allen Mineralien, mit dem es echselt werden könnte, durch eine ungewöhnliche ıtschmelzbarkeit unterscheide.

Im Folgenden sind die Charaktere dieser Substanz, ich Hydroboracit genannt habe, enthalten. Sie ist ;, strahlig blättrig, und blättrigem Gyps ziemlich ähn- so weich wie Gyps, erscheint an manchen Stellen ich von einer mechanischen Beimengung eines Eisen- silicates; die dünnen Blätter sind durchscheinend; ;anze Masse ist durchlöchert, ungefähr wie wurmsti- s Holz, und diese hohlen Gänge sind mit einer ımasse, die verschiedene Salze eingemengt enthält, ːfüllt.

Das specifische Gewicht des Minerals ist annähernd 9.

Der Hydroboracit, sorgfältig von der begleitenden tanz ausgesucht, verhielt sich wie folgt: In einer röhre erhitzt, giebt er viel Wasser ab; vor dem rohr schmilzt er leicht zu einem klaren ungefärbten e, welches bei der Abkühlung sich nicht trübt. — Flamme des Löthrohrs wird dadurch etwas grünlich bt, wie von boraxsauren Salzen.

Der Hydroboracit ist im Wasser etwas auflöslich.

Wird er damit gekocht, so bekommt das Wasser eine alkalische Reaction, und wenn man die filtrirte Auflösung abdampft, so giebt sie ein Salzhäutchen.

Der Hydroboracit wird in Salzsäure und Salpetersäure mit Hülfe der Wärme leicht aufgelöst. — Waren die Säuren nicht stark verdünnt, so scheidet sich beim Erkalten Boraxsäure aus. Wenn die bereitete Auflösung nicht zu sauer ist, so bringt ätzendes Ammoniak einen starken Niederschlag darin hervor. Dieser Niederschlag löst sich nach einem Zusatz von salzsaurem Ammoniak, und läfst eine kaum bemerkbare Spur von Thonerde. Die saure Auflösung wird durch Ammoniak nicht niedergeschlagen. Die durch Ammoniak gesättigte Auflösung giebt mit Kleesäure einen starken Niederschlag.

3,025 Grmm. Hydroboracit verloren durch Glühen 0,8 Grmm., welches 26,445 Proc. Wasser anzeigt.

2,614 Grmm. verloren in einem zweiten Versuche 0,6855 Grmm. Wasser, welches = 26,23 Proc. ist. Das Mineral enthält also als Mittel aus beiden Versuchen 26,33 Proc. Wasser.

3,034 Grmm. Hydroboracit wurden mit einem Gemenge von kohlensaurem und ätzendem Kali in einem Platintiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser ausgezogen, und der ausgewaschene Rückstand in Salzsäure aufgelöst. Aus dieser Auflösung wurde durch Ammoniak und Kleesäure der Kalk niedergeschlagen. Der Niederschlag, durch Glühen in kohlensaurem Kalk verwandelt, betrug 0,741 Grmm., welches 13,74 Proc. Kalk entspricht. — Die übriggebliebene Auflösung wurde abgedampft, und der Rückstand an der Luft geglüht. Er betrug 0,325 Grmm. oder 10,71 Proc., und bestand aus Talkerde. Nimmt man nun den Verlust als Boraxsäure an, so giebt die Analyse folgendes Resultat.

Kalk	13,74	Sauerstoff:	3,859 }	8,00	1
Talkerde	10,71		4,141 }		
Wasser	26,33			23,41	3
Boraxsäure	49,22			33,86	4

Um die Menge der Boraxsäure zu bestimmen, wurden 1,109 Grmm. des Minerals in Flufsspathsäure aufgelöst, die Auflösung mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne abgedampft und geglüht. — Der Rückstand betrug 0,715 Grmm. oder 64,472 Proc. und bestand aus schwefelsauren Salzen.

Wenn man die in der Analyse erhaltene Menge Kalk und Talkerde als schwefelsaure Salze berechnet, so erhält man:

$$\dot{C}a \quad 13{,}74 = \dot{C}a\,\dddot{S} \quad 33{,}08$$
$$\dot{M}g \quad 10{,}71 = \dot{M}g\,\dddot{S} \quad 31{,}46$$
$$\overline{\quad 64{,}48}$$

Die erhaltenen 64,472 stimmen also vollkommen mit der obigen Analyse, und demnach enthielte das Mineral kein Alkali, so dafs seine alkalische Reaction blofs auf Rechnung der basisch boraxsauren Talkerde zu setzen wäre.

Diefs Resultat war im Frühjahre erhalten worden. Ich hatte die Arbeit aber im Sommer unterbrochen, und da ich das Resultat dieser Analyse in diesem Herbste wieder durchsah, so fand ich, dafs ich bei dem letzten Versuch nur die Zahl notirt hatte, und war nicht mehr sicher, ob die erhaltenen 64,4 schwefelsauren Salze den schwefelsauren Kalk mit enthalten oder nicht, in welchem letztern Falle das Resultat der Analyse ein ganz anderes wäre. — Ich wiederholte also den letzten Versuch mit Flufsspathsäure und fand 63 Proc., was obiges Resultat bestätigt.

Durch die Gefälligkeit des Hrn. v. Woerth hatte ich noch ein kleines, obgleich weniger reines Exemplar Hydroboracit erhalten, und wiederholte damit die Analyse auf folgende Weise:

2,15 Grmm. wurden in Salzsäure aufgelöst, sie liefsen einen unlöslichen Rückstand von 0,031 Grmm. Die mit Ammoniak gesättigte Auflösung wurde mit Kleesäure versetzt. Die Menge des erhaltenen kohlensauren Kalks

betrug 0,5 Grmm. oder 23,59 Proc. = 13,298 Kalkerde.

Die Auflösung wurde zur Trockne abgedampft und geglüht. Der Rückstand, in Flufsspathsäure aufgelöst und mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht, betrug 0,651 Grmm. oder 30,72 Proc., und bestand aus schwefelsaurer Magnesia mit einer Spur Thonerde. 30,72 dieser Salze enthalten aber 10,45 Talkerde.

Um mich auf eine directe Weise davon zu überzeugen, ob das Mineral ein Alkali enthalte, so wurde die in Wasser aufgelöste schwefelsaure Talkerde mit essigsaurem Baryt niedergeschlagen. Die abfiltrirte Auflösung wurde zur Trockne abgedampft, gelinde geglüht, und die von Kohle noch schwarz aussehende Masse mit Wasser gekocht. In diesem Wasser zeigte Curcumäpapier keine Spur einer alkalischen Reaction an. — Das Resultat dieser Analyse, welche mit der ersten ziemlich nahe übereinstimmt, gab:

	2. Analyse.	Sauerstoff.		1. Analyse.		Multp.
Kalkerde	13,298	3,73	7,69	13,74	8,	1
Talkerde	10,430	3,96		10,71		
Wasser	26,330		23,41	26,33	23,41	3
Boraxsäure	49,922		34,34	49,22	33,86	4
	100,00			100,00		

Die Formel für das Mineral ist also $\left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{Ca}\end{matrix}\right\}^3 \overset{:::}{B}^2 + 9\dot{H}$

und rechtfertigt den vorgeschlagenen Namen, da die Menge der Basen sich genau verhält wie im Boracit, falls man ihn nämlich, mit Berzelius übereinstimmend, für $\dot{Mg}^3 \overset{:::}{B}^2$ annimmt, und nicht wie so viele Mineralogen thun $\dot{Mg}^2 \overset{:::}{B}$.

Ich mufs schliefslich noch bemerken, dafs das von Wöhler in diesen Annal. Bd. XXVIII. p. 526 beschriebene Salz $\dot{Mg}^2 \overset{:::}{B} + 16\dot{H}$ dadurch gerade an Interesse gewinnt, dafs es nicht als ein wasserhaltiger Boracit be-

chtet werden kann, sondern vielmehr als ein Salz von ier eigenen Sättigungsstufe. — Es ist mir nicht be-nnt, ob Berzelius's Annahme, dafs der Sauerstoff r Base sich zu der der Säure wie 1:4 verhalte, auf ei-n eigenen von ihm angestellten Versuch beruht, oder f einer Analyse, die mir entgangen ist; so viel ist aber wifs, dafs, wenn man die Analyse, die wir von Stro-eyer haben, berechnet, sie dem Multiplum 4:1 weit her kommt als dem 3:1. Ich wollte anfangs, als ich i vorliegender Arbeit das Multiplum 4:1 erhielt, die alyse des Boracites wiederholen, unterliefs es aber, ich im 4ten Bande des *Traité de chim.* von Ber-lius die bestimmte Angabe fand, dafs es 4:1 sey.

III. *Ueber ein neues Vorkommen des Allophans in der Formation des plastischen Thons; vom Dr. R. Bunsen in Göttingen.*

n fünften Bande des Schweigger'schen Journals 110 theilt Hr. Sack eine Notiz über ein Fossil mit, lches er in den Friesdorfer Braunkohlenlagern bei Bonn erst beobachtet hat. Er giebt als Bestandtheile dessel-n Kalkerde, Thonerde, Kieselerde, etwas Eisen, Koh-säure, eine Spur von Mangan, nebst einer organischen bstanz an, die er als wesentlich zu diesem Körper hörend betrachtet, und glaubt, dafs es eine bisher noch cht bekannte Mineralspecies sey. Da ich der Güte des n. O. Kohlrausch eine zur Analyse hinreichende enge dieser Substanz verdanke, so habe ich sie einer naueren Prüfung unterworfen, welche zu dem Resul-e geführt hat, dafs der von Hrn. Sack für eine neue ineralspecies angesprochene Körper eine Varietät des *llophans* ist. Das abweichende Verhalten dieses Kör-rs vor dem Löthrohre rechtfertigt eben so sehr den

Irrthum seines Entdeckers, als es einen Belag dazu liefert, wie zweckmäfsig der Name „Allophan" gewählt ist.

Er findet sich auf den Absonderungsflächen einer holzförmigen Braunkohle, als Ueberzug, oder in stalactitischen meistens kleintraubenförmigen Massen. Auf dem Bruche ist er flachmuschlich, dem Unebenen sich nähernd. Die frischen Bruchstücke, welche unbestimmt eckig und stumpfeckig zu seyn pflegen, sind wachsartig glänzend, durchscheinend, und von bernsteingelber oft weifslicher Farbe. Die Härte des unzersetzten Körpers liegt zwischen der des Gypses und Flufsspathes; der verwitterte ist schaumig, erdig und zerreiblich. Schon in der Lichtflamme erleidet er eine Schwärzung, und läfst sich nur schwierig in der Löthrohrflamme weifs brennen.

Die qualitative Analyse ergab, aufser den von Sack angegebenen Bestandtheilen, noch eine bedeutende Menge Wasser, Talkerde, und einen Gehalt an kohlig bituminösen Theilen, welche als ammoniakalisch reagirende, ganz wie destillirte Braunkohle riechende Flüssigkeit bei dem Glühen mit dem Wasser entwich. Da die leichte Verkohlung des Körpers es wahrscheinlich machte, dafs ihm vielleicht eine besondere organische Substanz mit beigesellt sey, so habe ich auf mehrfachem Wege versucht, eine solche darin aufzufinden. Alle Versuche indessen, die ich zu diesem Zwecke anstellte, gaben ein negatives Resultat, ausgenommen dafs durch Behandlung mit erhitzter Schwefelsäure die Anwesenheit kohlig bituminöser Theile nachgewiesen wurde.

A) Zur Ermittlung des Wassergehalts wurden $0^{Grm.}$,926 so lange in einem Platintiegel einer Weifsglühhitze ausgesetzt, bis sie nichts mehr am Gewichte verloren. Das Wasser und die mit demselben entweichende Kohlensäure und kohligen Theile betrugen $0^{Grm.}$,392, welches 42,33 Proc. entspricht.

B) $2^{Grm.}$,812 gröblich zerriebenen Fossils lösten sich schon ohne Unterstützung von Wärme in verdünnter

Salpeter-Salzsäure zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit auf, und hinterliefsen beim Abrauchen, unter Anwendung der gewöhnlichen Vorsichtsmaafsregeln, $0^{Grm.}$,592 Kieselerde, welche 21,05 Proc. entspricht.

C) Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurden Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, und der Niederschlag, so viel als möglich, vom Filter entfernt, welches dann getrocknet und verbrennt, noch $0^{Grm.}$,034 Eisenoxyd und Thonerde lieferte. Diese Menge entspricht, nach den Versuchen *C* und *D*, 0^{Grm},031 Thonerde und 0,003 Eisenoxyd.

D) Der sub Lit. *C* erhaltene Niederschlag wurde in eine Abrauchschale getragen, in Salzsäure aufgelöst, und mit Kali bis zur völligen Wiederauflösung der Thonerde digerirt. Das abgeschiedene Eisenoxyd betrug nach dem Glühen $0^{Grm.}$,074, oder, wenn man die bei dem Versuche *C* erhaltene Menge mit in Anschlag bringt, 2,74 Proc.

E) Die Thonerde, welche aus der alkalischen Flüssigkeit durch Salmiak gefällt wurde, betrug nach dem Glühen 0^{Grm},823. Rechnet man zu dieser Menge die nach dem Versuche *C* erhaltene Thonerde, so sind in dem Körper 30,37 Proc. enthalten.

F) Die Flüssigkeit, in welcher die erste Fällung der Thonerde vorgenommen war, lieferte bei Zusatz von oxalsaurem Kali noch eine geringe Menge oxalsauren Kalk, welcher nach dem Verbrennen und heftigen Glühen $0^{Grm.}$,038 reinen manganfreien Kalk lieferte. Diese entsprechen 1,35 Proc.

G) Die rückständige Flüssigkeit wurde endlich noch bis zu einem geringen Volumen abgedampft, nach dem Erkalten mit Chlorwasserstoffsäure und phosphorsaurem Natron versetzt, und durch einen Ueberschufs von Ammoniak die Talkerde als phosphorsaures Talkerde-Ammoniak gefällt, welches nach dem Glühen $0^{Grm.}$,076 phos-

[illegible] Hartwall vorgenommene Analyse, die ich [illegible] in dem Folgenden bekannt mache, [illegible]

[illegible] Verhalten des Minerals ist Nachstehen-[illegible] rhomboëdrisch. An dem Grund-[illegible] die Neigung von P gegen $P = 115° 25'$ [illegible] P' gegen $P'' = 65° 35'$, also das Verhält-[illegible] der horizontalen Projection zu der Axe [illegible]. Die bisher gefundenen einfachen [illegible] Mohs's Bezeichnungsweise, folgende: [illegible] (Neigung von n gegen $P = 122°$ [illegible] (Neigung von b gegen $P = 147°$ [illegible]



[Das Original enthält drei Abbildungen von den Krystallgestalten dieses Minerals; wir haben hier nur die dritte derselben in nebenstehendem Holzschnitt wieder gegeben, da sie die [illegible]. Die erste enthält nämlich [illegible] des Grundrhomboëders, und die [illegible] dieser mit den Säulenflächen n.
P.]

[illegible] Krystalls gelang es, einige [illegible] die Neigung zwischen P und n [illegible] konnte, wiewohl das Bild [illegible] nicht deutlich war. Die hier [illegible] sich auf Messungen an diesen [illegible] nicht weiter als bis zu ½ Grad. [illegible] kleinen Flächen [illegible] als 4; wenn diese [illegible] b wäre, so wi[illegible] Da ich indeß die [illegible] ermitteln konnte [illegible] angewendet.

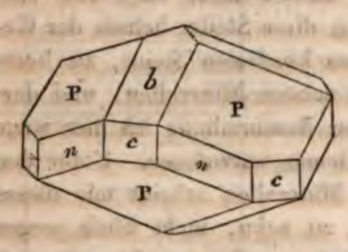
Die meist entwickelte Form ist R, welche gewöhnlich in Verbindung mit $P + \infty$ vorkommt; letztere bilden nur ein ganz kurzes Prisma. Die Flächen der Formen $R - 1$ und $R + \infty$ kommen selten vor, und sind schwach ausgebildet.

Blätterdurchgänge sind nur parallel den Flächen n zu beobachten. Diese Flächen zeichnen sich überdiefs durch ihre Klarheit und Ebenheit aus, die übrigen sind uneben und spiegeln wenig. — *Bruchfläche* ist, bei den klaren wie bei den trüben Abänderungen, der des Quarzes gleich. — *Härte*, etwas gröfser als die des Quarzes, aber bedeutend geringer als die des Topases. — *Specifisches Gewicht*, an kleinen ausgewählten Stücken genommen, $= 2{,}969$. — *Glanz*, glasartig. Im Zustande der Reinheit vollkommen durchsichtig und farblos, einige Mal etwas hell weingelb gefärbt, mit einem Stich in's Rothe; auch opak, weifs, wie magerer Quarz.

Vor dem *Löthrohr*, auch gepulvert, vollkommen unschmelzbar, unveränderlich. Vom *Borax* in kleinen Stücken träg, in Pulver leichter zu einem klaren Glase löslich; man erreicht einen Sättigungsgrad, bei dem die Kugel zwar klar bleibt, aber durch Flattern setzt sie weifse Flocken ab, welche dann, ohne neuen Zusatz von Borax, schwer fortzublasen sind. In der Platinzange kann man leichter als auf Kohlen das Verhältnifs treffen, bei welchem die Kugel durch Flattern fleckenweis unklar, und in der innern Flamme wieder klar wird. — Von *Phosphorsalz* wird es, selbst gepulvert, äufserst träge gelöst, und um das Ungelöste erscheint ein Kieselskelett; nach dem Erkalten wird die Kugel emailähnlich, wenn viel Steinpulver zugegen ist. — Mit *Soda* giebt es in [illegible] Verhältnifs ein klares Glas, sondern nur ein wei-[illegible], worin die unge[illegible]olzene Masse von einer [illegible] durchdrung[illegible] scheint. Auf Pla-[illegible] erhält m[illegible]se, ungeschmolzene [illegible] überflüs[illegible]ufelt ab, ohne ei-

Hrn. Adjunct Hartwall vorgenommene Analyse, die ich mit seiner Erlaubnifs in dem Folgenden bekannt mache, vollends bestätigt.

Das äufsere Verhalten des Minerals ist Nachstehendes: *Krystallisation* rhomboëdrisch. An dem Grundrhomboëder ist die Neigung von P gegen $P = 115^\circ\ 25'$ und die von P gegen $P' = 65^\circ\ 35'$, also das Verhältnifs der Seite der horizontalen Projection zu der Axe $= 1 : \sqrt{1,3822}$ (1). Die bisher gefundenen einfachen Formen sind, nach Mohs's Bezeichnungsweise, folgende: $R = P$; $P + \infty = n$ (Neigung von n gegen $P = 122^\circ\ 17'\frac{1}{2}$); $R - 1 = b$ (Neigung von b gegen $P = 147^\circ\ 42'\frac{1}{2}$); $R + \infty = c$.



[Das Original enthält drei Abbildungen von den Krystallgestalten dieses Minerals; wir haben hier nur die dritte derselben in nebenstehendem Holzschnitt wieder gegeben, da sie die andern beiden einschliefst. Die erste enthält nämlich nur die Flächen P, P' des Grundrhomboëders, und die zweite eine Combination dieser mit den Säulenflächen n. *P.*]

1) Durch Zerschlagen eines gröfseren Krystalls gelang es, einige Stücke zu erhalten, an welchen die Neigung zwischen P und n durch Spiegelung gemessen werden konnte, wiewohl das Bild von der Rhomboëderfläche nicht recht deutlich war. Die hier mitgetheilte Bestimmung gründet sich auf Messungen an diesen Stücken, doch geht die Sicherheit nicht weiter als bis zu $\frac{1}{2}$ Grad. Ein Stück mit ausgezeichnet klaren Flächen gab $148^\circ\ 15'$ mit keinem gröfseren Fehler als $4'$; wenn diefs die Neigung zwischen den Flächen P und b wäre, so würde die von P gegen $P = 116^\circ\ 10'$ seyn. Da ich indefs die Lage der genannten Flächen auf keine Weise ermitteln konnte, so wage ich nicht, sie zu diesem Verhältnifs anzuwenden. *P.*

Die meist entwickelte Form ist *R*, welche gewöhnlich in Verbindung mit $P + \infty$ vorkommt; letztere bilden nur ein ganz kurzes Prisma. Die Flächen der Formen $R - 1$ und $R + \infty$ kommen selten vor, und sind schwach ausgebildet.

Blätterdurchgänge sind nur parallel den Flächen *n* zu beobachten. Diese Flächen zeichnen sich überdiefs durch ihre Klarheit und Ebenheit aus, die übrigen sind uneben und spiegeln wenig. — *Bruchfläche* ist, bei den klaren wie bei den trüben Abänderungen, der des Quarzes gleich. — *Härte*, etwas gröfser als die des Quarzes, aber bedeutend geringer als die des Topases. — *Specifisches Gewicht*, an kleinen ausgewählten Stücken genommen, =2,969. — *Glanz*, glasartig. Im Zustande der Reinheit vollkommen durchsichtig und farblos, einige Mal etwas hell weingelb gefärbt, mit einem Stich in's Rothe; auch opak, weifs, wie magerer Quarz.

Vor dem *Löthrohr*, auch gepulvert, vollkommen unschmelzbar, unveränderlich. Vom *Borax* in kleinen Stücken träg, in Pulver leichter zu einem klaren Glase löslich; man erreicht einen Sättigungsgrad, bei dem die Kugel zwar klar bleibt, aber durch Flattern setzt sie weifse Flocken ab, welche dann, ohne neuen Zusatz von Borax, schwer fortzublasen sind. In der Platinzange kann man leichter als auf Kohlen das Verhältnifs treffen, bei welchem die Kugel durch Flattern fleckenweis unklar, und in der innern Flamme wieder klar wird. — Von *Phosphorsalz* wird es, selbst gepulvert, äufserst träge gelöst, und um das Ungelöste erscheint ein Kieselskelett; nach dem Erkalten wird die Kugel emailähnlich, wenn viel Steinpulver zugegen ist. — Mit *Soda* giebt es in keinem Verhältnifs ein klares Glas, sondern nur ein weifses Email, worin die ungeschmolzene Masse von einer geschmolzenen durchdrungen zu seyn scheint. Auf Platinblech mit Soda erhält man eine weifse, ungeschmolzene Schlacke, und das überflüssige Natron träufelt ab, ohne ei-

phorsaure Talkerde lieferte; diese entsprechen $0^{Grm.}0281$ oder 1 Proc. Talkerde.

Was den Kalk- und Talkgehalt dieses Fossils anbelangt, so gehört er nicht zur Mischung desselben, sondern rührt von mechanisch beigemengtem Eisenbraunspath her, welcher dasselbe in kleinen krystallinischen mikroskopischen Partikeln durchzieht. Bringt man daher die erhaltenen Mengen dieser beiden Körper als kohlensaure Salze in Anschlag, und rechnet man den Betrag der Kohlensäure von dem Gewichtsverluste ab, welchen das Fossil beim Glühen erleidet, so ist die Zusammensetzung desselben in hundert Theilen folgende:

	Wasser	40,23
	Thonerde	30,37
	Eisenoxyd	2,74
	Kieselerde	21,05
Eisenbraunspath	Kohlensaurer Kalk	2,39
	Kohlensaurer Talk	2,06
	Verlust	1,16
		100,00.

Das reine Fossil besteht aber demnach in 100 Theilen aus;

Wasser	42,62
Thonerde	32,18
Eisenoxyd	2,90
Kieselerde	22,30
	100,00.

XIV. *Beschreibung des Phenakits, eines neuen Minerals aus dem Ural; von Nils Nordenskjöld*[1]).

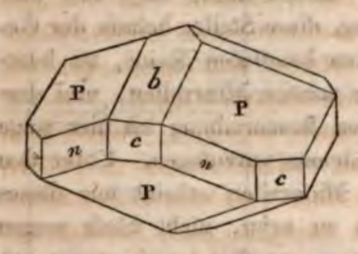
Durch die Untersuchungen, welche in den letzten Jahren in Sibirien und längs dem Ural angestellt worden sind, ist die Mineralogie mit mehren höchst interessanten Fossilien bereichert worden. So wurden vor nicht lange im Gouvernement Perm, 85 Werst von Catharinenburg, schöne Smaragde entdeckt, welche sich nicht blofs durch ihre Klarheit und schöne Farbe, sondern auch durch die ungewöhnliche Gröfse ihrer Krystalle auszeichneten. Als man anfing, diese Stelle, behufs der Gewinnung des eben genannten kostbaren Steins, zu bearbeiten, fanden sich mehre schöne Mineralien, und darunter auch dasjenige, dessen Beschreibung ich hier wage dem Urtheile der K. Akademie vorzulegen. Unter den neuerdings aufgefundenen Mineralien scheint mir dieses von besonderem Interesse zu seyn, nicht blofs wegen seiner schönen Krystallisation, sondern auch wegen seines grofsen Gehalts an Beryllerde.

Es wurde mir durch die Güte des Hrn. Vicepräsidenten Peroffsky aus St. Petersburg zugesandt, nebst verschiedenen andern Mineralien vom Ural, welche derselbe auf einer Inspectionsreise in jene Gegenden gesammelt hatte. Wiewohl es für Quarz ausgegeben wurde, mit dem es in gewisser Hinsicht eine erstaunliche Aehnlichkeit hat, so schien es mir doch, wegen der besondern Ausbildung seiner Krystalle, eine nähere Aufmerksamkeit zu verdienen. Durch Untersuchung vor dem Löthrohr fand sich bald, dafs das Fossil nicht allein Quarz seyn könne, und diefs Resultat wurde durch die vom

1) Eine vorläufige Nachricht von dieser Untersuchung wurde bereits in diesen Annal. Bd. XXVIII. S. 420. gegeben. P.

Hrn. Adjunct Hartwall vorgenommene Analyse, die ich mit seiner Erlaubnifs in dem Folgenden bekannt mache, vollends bestätigt.

Das äufsere Verhalten des Minerals ist Nachstehendes: *Krystallisation* rhomboëdrisch. An dem Grundrhomboëder ist die Neigung von P gegen $P = 115^\circ\ 25'$ und die von P gegen $P' = 65^\circ\ 35'$, also das Verhältnifs der Seite der horizontalen Projection zu der Axe $= 1 : \sqrt{1{,}3822}$ (1), Die bisher gefundenen einfachen Formen sind, nach Mohs's Bezeichnungsweise, folgende: $R = P$; $P + \infty = n$ (Neigung von n gegen $P = 122^\circ\ 17'\tfrac{1}{2}$); $R - 1 = b$ (Neigung von b gegen $P = 147^\circ\ 42'\tfrac{1}{2}$); $R + \infty = c$.



[Das Original enthält drei Abbildungen von den Krystallgestalten dieses Minerals; wir haben hier nur die dritte derselben in nebenstehendem Holzschnitt wieder gegeben, da sie die andern beiden einschliefst. Die erste enthält nämlich nur die Flächen P, P' des Grundrhomboëders, und die zweite eine Combination dieser mit den Säulenflächen n. *P.*]

1) Durch Zerschlagen eines gröfseren Krystalls gelang es, einige Stücke zu erhalten, an welchen die Neigung zwischen P und n durch Spiegelung gemessen werden konnte, wiewohl das Bild von der Rhomboëderfläche nicht recht deutlich war. Die hier mitgetheilte Bestimmung gründet sich auf Messungen an diesen Stücken, doch geht die Sicherheit nicht weiter als bis zu $\tfrac{1}{2}$ Grad. Ein Stück mit ausgezeichnet klaren Flächen gab $148^\circ\ 15'$ mit keinem gröfseren Fehler als $4'$; wenn diefs die Neigung zwischen den Flächen P und b wäre, so würde die von P gegen $P = 116^\circ\ 10'$ seyn, Da ich indefs die Lage der genannten Flächen auf keine Weise ermitteln konnte, so wage ich nicht, sie zu diesem Verhältnifs anzuwenden. *P.*

Die meist entwickelte Form ist *R*, welche gewöhnlich in Verbindung mit $P + \infty$ vorkommt; letztere bilden nur ein ganz kurzes Prisma. Die Flächen der Formen $R - 1$ und $R + \infty$ kommen selten vor, und sind schwach ausgebildet.

Blätterdurchgänge sind nur parallel den Flächen *n* zu beobachten. Diese Flächen zeichnen sich überdiefs durch ihre Klarheit und Ebenheit aus, die übrigen sind uneben und spiegeln wenig. — *Bruchfläche* ist, bei den klaren wie bei den trüben Abänderungen, der des Quarzes gleich. — *Härte*, etwas gröfser als die des Quarzes, aber bedeutend geringer als die des Topases. — *Specifisches Gewicht*, an kleinen ausgewählten Stücken genommen, $= 2{,}969$. — *Glanz*, glasartig. Im Zustande der Reinheit vollkommen durchsichtig und farblos, einige Mal etwas hell weingelb gefärbt, mit einem Stich in's Rothe; auch opak, weifs, wie magerer Quarz.

Vor dem *Löthrohr*, auch gepulvert, vollkommen unschmelzbar, unveränderlich. Vom *Borax* in kleinen Stücken träg, in Pulver leichter zu einem klaren Glase löslich; man erreicht einen Sättigungsgrad, bei dem die Kugel zwar klar bleibt, aber durch Flattern setzt sie weifse Flocken ab, welche dann, ohne neuen Zusatz von Borax, schwer fortzublasen sind. In der Platinzange kann man leichter als auf Kohlen das Verhältnifs treffen, bei welchem die Kugel durch Flattern fleckenweis unklar, und in der innern Flamme wieder klar wird. — Von *Phosphorsalz* wird es, selbst gepulvert, äufserst träge gelöst, und um das Ungelöste erscheint ein Kieselskelett; nach dem Erkalten wird die Kugel emailähnlich, wenn viel Steinpulver zugegen ist. — Mit *Soda* giebt es in keinem Verhältnifs ein klares Glas, sondern nur ein weifses Email, worin die ungeschmolzene Masse von einer geschmolzenen durchdrungen zu seyn scheint. Auf Platinblech mit Soda erhält man eine weifse, ungeschmolzene Schlacke, und das überflüssige Natron träufelt ab, ohne ei-

nen Fleck auf dem Platin zu hinterlassen. — Mit *Kobaltsolution* eine schmutzig graublaue Farbe, welche beim beginnenden Schmelzen an einigen Stellen klarer wird, aber nicht so schön als bei der Kieselerde.

Das Mineral kommt, wie der Smaragd an demselben Fundort, in einem lockern braunen Glimmerschiefer vor. Es soll sich sparsam finden, nur krystallisirt, in Gruppen von mehren Zollen im Durchmesser. Wir haben für diefs Mineral, wegen seiner grofsen Aehnlichkeit mit dem Quarz, gewagt, den Namen *Phenakit* vorzuschlagen, von *φεναξ, ακος* (Betrüger).

Der Gang der von Hrn. Hartwall unternommenen Analyse war folgender:

a) 1,03 Grmm., im Agatmörser gepulverten und geschlämmten Phenakits, wurden in einem geräumigen Platintiegel vermischt mit dem vierfachen Gewicht eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Natron in dem Verhältnifs 5 : 4. Das Gemenge wurde vorsichtig bis zum vollen Weifsglühen erhitzt und eine halbe Stunde darin erhalten, dann die geschmolzene Masse mit concentrirter Salzsäure digerirt, in der sie sich vollständig löste. Die Lösung wurde zur Trockne verdunstet, die trockne Masse mit Salzsäure angefeuchtet und mit Wasser behandelt, wobei Kieselerde zurückblieb, die auf ein Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet, geglüht, 0,577 Grmm. wog. Vor dem Löthrohr mit kohlensaurem Natron geschmolzen, gab sie ein klares Glas; als sie aber in der Wärme mit Fluorwasserstoffsäure und darauf mit Schwefelsäure behandelt wurde, blieben nach dem Glühen 0,009 Grmm. zurück, die sich als Beryllerde verhielten, denn nach Wiederauflösung derselben in Salzsäure, konnten sie mit Aetzkali gefällt und wieder aufgelöst werden, und, wenn man die Lösung in Kali mit Salzsäure in Ueberschufs versetzte, gab kohlensaures Ammoniak einen Niederschlag, welcher bei gröfserm Zusatz dieses Fällmittels mit Hinterlassung eines unwägbaren Rückstandes wieder gelöst

ward. Da die Beryllerde sich durch diese Umstände charakterisirt, so bestanden also die 0,009 Grmm. hauptsächlich aus derselben. Das im kohlensauren Ammoniak Unlösliche, seiner Menge nach Nichtbestimmbare, war ohne Zweifel Thonerde. Das Gewicht der Kieselerde ist also 0,577 — 0,009 = 0,568 Grmm.

b) Die von der Kieselerde abfiltrirte Lösung wurde mit ätzendem Ammoniak gefällt; der Niederschlag, auf ein Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und geglüht, wog 0,449 Grmm. Nach dem Glühen war er vollkommen weifs, und in Salzsäure ohne Rückstand löslich. Die Lösung in Salzsäure wurde von ätzendem Kali gefällt; der Niederschlag war im überschüssigen Kali wieder löslich; er löste sich auch in kohlensaurem Ammoniak bei gelinder Digestionswärme leicht und mit Hinterlassung eines unwägbaren Rückstandes. Die Lösung in Salzsäure schmeckte zuckersüfs und zusammenziehend. Versetzt mit einer warmen Auflösung von Fluorkalium bis zur anfangenden Bildung eines Niederschlags, gab sie beim Erkalten das in kleinen Schuppen krystallisirende Doppelsalz von Fluorkalium und Fluorberyllium, wodurch sich die Beryllerde auszeichnet. Auch vor dem Löthrohr verhielt der Niederschlag sich wie Beryllerde, denn er gab mit Borax und mit Phosphorsalz ein klares, durch Flattern milchweifs werdendes Glas, und mit Kobaltsolution eine dunkelgraue Masse. Der in kohlensaurem Ammoniak unlösliche, unwägbare Rückstand war ohne Zweifel Thonerde.

c) Die Lösung, aus welcher die Beryllerde durch ätzendes Ammoniak gefällt worden war, gab mit kleesaurem Ammoniak keine Trübung; mit kohlensaurem Kali gab sie aber beim Kochen einen geringen Niederschlag, welcher, nach Lösung in Salzsäure, Zusatz von Ammoniak und phosphorsaurem Natron, einen Niederschlag gab, vermuthlich von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, in-

defs in zu geringer Menge, als dafs er untersucht werden konnte.

Das Resultat der Analyse, berechnet auf Procente, ist also:

Kieselerde	55,14	Sauerstoffgehalt	28,65
Beryllerde	44,47	-	13,86
Spur von Thonerde und Talkerde, nebst Verlust	0,39		
	100,00.		

Der Sauerstoffgehalt der Kieselerde verhält sich zu der der Beryllerde fast wie 2:1. Dafs der hierbei sich zeigende Ueberschufs von Kieselerde entweder von eingemengtem Quarz, oder wahrscheinlicher durch Abreiben vom Agatmörser, in welchem das Mineral gepulvert wurde, herrühre, darf wohl ohne Irrthum angenommen werden. Die hieraus für die Zusammensetzung des Phenakits hergeleitete Formel wird also $\dddot{Be}\,\dddot{Si}^2$, und der berechnete Gehalt:

Kieselerde	54,54
Beryllerde	45,46.
	100,000.

(*Kongl. Vet. Acad. Handl.* f. 1832.)

XV. *Ueber den Voltzit; von Hrn.* Fournet.

Den Namen Voltzit (*Voltzine*) giebt Hr. F. einem bei Rosiers unweit Pont-Gibaud im Departement Puy-de-Dome vorkommenden Zink-Oxysulfur, und zwar zu Ehren des Hrn. Voltz, *Ingénieur en chef des mines*, in Strafsburg.

Der Voltzit scheint ziemlich neuerer Bildung zu seyn, denn er überzieht die meisten der andern Erze in

en Gängen von Rosiers. Er findet sich in kleinen zuammensitzenden, halbkuglichen Wärzchen, die sich in hr dünne Schalen zertheilen lassen, einen muschligen der unregelmäfsigen Querbruch haben, undurchsichtig der schwach durchscheinend sind. Sein Glanz ist im inne der Schichten perlmutterartig, in andern Richtunen aber glas- oder sehr lebhaft harzartig. Er ist schmutg rosenroth oder gelblich, schattirt mit braunen Streien, die von einer organischen Substanz gefärbt zu seyn heinen. Er ritzt Glas nicht, wohl aber Flufsspath. Seine ichte ist etwa 3,66,

Essigsäure und Alkalien haben keine Einwirkung af ihn; allein Salzsäure löst ihn unter Entwicklung von chwefelwasserstoff.

Die in diesem Mineral enthaltene organische Subanz scheidet sich, bei Behandlung desselben mit verdünnr Salzsäure, in Blättchen und kleinen braunen Flocken b; ein kleiner Theil derselben löst sich in derselben nd fällt in Gestalt einer Milch, auf Zusatz von Waser, nieder. Beim Erhitzen schmilzt sie, und verbreitet nen anfangs aromatischen, dann stinkenden Geruch, zutzt bleibt ein kohliger aufgeschwollener schwarzer Rückand, der bei Einäscherung Zinkoxyd hinterläfst. Die ubstanz hat also mehr Aehnlichkeit mit einem Harz als it einem Bitumen.

Die Analyse des Voltzits (deren Detail nicht mitetheilt wird *P.*) gab in Hundert: 81,0 Schwefelzink, 5,0 Zinkoxyd, 1,8 Eisenoxyd und 2,2 organische Subanz, oder abgesehen von letzterer:

Schwefelzink	82,92	82,82
Zinkoxyd	15,34 }	17,18
Eisenoxyd (Oxydul? *P.*)	1,84 }	

ntsprechend der Formel: $4\,ZnS + \dot{Z}n$.

Hr. Fournet glaubt, der Voltzit habe sich aus eiem mit harziger Substanz gemengtem schwefelsauren inkoxyd mittelst Reduction durch Wasserstoffgas gebil-

det, also auf gleichem Wege, wie Arfvedson eine solche Verbindung künstlich darstellte (*Annal. des mines Ser.* III. *T.* III. *p.* 519.). — (Das von Arfvedson dargestellte Oxysulfür entsprach indeſs der Formel $\text{Zn S} + \dot{\text{Zn}}$ (Annal. Bd. I. S. 60.); dagegen kommt der Voltzit in seiner Zusammensetzung ganz mit dem Ofenbruch überein, welcher sich beim Verschmelzen schwefeleisen- und zinkhaltiger Erze, bei der Roharbeit in den Freiberger Hütten, in der Nähe der Form verworren krystallisirt, bisweilen aber auch in durchsichtigen und hohlen sechsseitigen Prismen von 6 bis 8 Linien Länge absetzt; denn dieser besteht nach Kersten's Analyse (*Ann. de chim. et de phys.* T. 41. p. 426.) aus 4 At. Schwefelzink und 1 At. Zinkoxyd. *P.*)

XVI. *Glasiger Feldspath vom Mont-d'Or und vom Drachenfels.*

Hr. Berthier hat den glasigen Feldspath vom Mont-d'Or und vom Drachenfels zerlegt, und dabei folgende Resultate erhalten:

	Mont-d'Or.		Drachenfels.	
		Sauerst.		Sauerst.
Kieselerde	0,661	0,343	0,666	0,351
Thonerde	0,198	0,093	0,185	0,086
Kali	0,069	0,012	0,080	0,014
Natron	0,037	0,009	0,040	0,010
Talkerde	0,020	0,008	0,010	0,004
Eisenoxyd			0,006	

Beide Minerale weichen also durch ihren Gehalt an Natron und Talkerde vom gewöhnlichen Feldspath ab. Die Analyse wurde mit reinen krystallisirten Stücken vorgenommen, und zur Aufschliefsung theils Aetzkali, theils kohlensaures Blei, theils Fluſssäure angewandt. Das Detail aber ist, wie immer, nicht angegeben. (*Ann. de mines. Ser.* III. *T.* II.).

834. ANNALEN №. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

VII. *Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation; von F. F. Runge.*

Aus dem über Kupferoxyd rectificirten Steinkohlenöl ssen sich *drei* Basen und *drei* Säuren theils scheiden, eils bilden, die in ihrem chemischen Verhalten von aln bekannten organischen Stoffen sich auf eine sehr ffallende Weise unterscheiden.

Ehe ich mich weitläuftig über ihre Darstellungsweise ıd ihre Verbindungen verbreite, gebe ich im Kurzen re Charakteristik und bemerke ausdrücklich, dafs es ir bei der Namenbildung nicht um sprachrichtige Zummensetzung, sondern nur darum zu thun war, neue, ıssende Wörter zu bilden, um neue Gegenstände zu zeichnen. Die Benennungen sind aus Oleum und dem iechischen oder lateinischen Namen einer Farbe etc. ısammengesetzt. Das Erstere soll die Abstammung aus em Steinkohlenöl, das Zweite bestimmte Eigenschaften ıdeuten.

Die grofse Menge Steinkohlenöl, deren ich zu dier Arbeit bedurfte, verdanke ich der Freundschaft des rn. Com. Rath Dr. Hempel, dessen wohlwollende heilnahme für diesen Gegenstand es mir überhaupt nur öglich machte, diese eben nicht wohlriechenden Versuche dem Maafsstabe auszuführen, wie es geschehen ist.

Basische Stoffe des Steinkohlenöls.

1. Kyanol oder Blauöl.

Das Kyanol ist ein flüchtiger basischer Stoff von inem kaum bemerkbaren eigenthümlichen Geruch, der ie Säuren neutralisirt und damit farblose Salze bildet, ie zum Theil krystallisiren.

Es zeigt ein ganz eigenthümliches Verhalten zur Chlorkalkauflösung, indem es damit eine *lazurblaue Flüssigkeit* bildet, die nur durch viel Ueberschufs an freiem Chlor entfärbt wird. Die Kyanolsalze reagiren auf gleiche Weise. Sie lösen sich meist, mit Chlorkalkauflösung übergossen, mit *schöner veilchenblauer Farbe* darin auf. Im Fall sich bei diesen Auflösungen viel freies Chlor entwickelt, wie es bei den sauren Kyanolsalzen geschieht, tritt statt der blauen eine orange Färbung ein.

Ferner zeichnen sie sich besonders dadurch aus, dafs *sie in farbenloser Auflösung dem weifsen Hollundermark und dem Fichtenholz eine intensiv gelbe Färbung ertheilen, die selbst von Chlor nicht zerstört wird*, wenigstens nicht unter den Umständen, unter welchen es mit den andern organischen Farben, selbst den ächtesten, der Fall ist. So wird z. B. ein Stück türkischroth gefärbter Kattun, bekanntlich die ächteste organische Farbenverbindung, die es giebt, sogleich entfärbt, wenn man es mit Kleesäure oder Weinsteinsäure befeuchtet, in eine Chlorkalkauflösung eintaucht. Bei dem durch saures kleesaures Kyanol gelb gefärbten Holze geschieht es dagegen nicht. — Papier, Baumwolle, Leinwand, Wolle und Seide werden nicht gelb gefärbt.

Die Fichtenholzfärbung durch die Kyanolsalze ist so stark, dafs ein Tröpfchen, welches nur $\frac{1}{500000}$ an Kyanol enthält, noch eine bemerkbare Gelbung auf dem Holze hervorbringt. — Es ist übrigens nicht die Holzfaser, welche diese gelbe Reaction verursacht, sondern ein mit Wasser und Weingeist ausziehbarer, eigenthümlicher Stoff des Holzes, der auch in einigen anderen Holzarten, und, wie bereits angeführt, im Hollundermark sich findet. Das Fichtenharz hat keinen Theil daran.

Das Steinkohlenöl ist ziemlich reich an Kyanol. Durch Chlorkalkauflösung kann man sein Vorhandenseyn schnell darthun. Schüttelt man nämlich 1 Steinkohlenöl mit einer klaren Chlorkalkauflösung, welche auf 20 Wasser

1 Chlorkalk enthält, so färbt sich das Oel auf der Stelle dunkelroth, und die Chlorkalkauflösung nimmt eine *lazurblaue Farbe an, von der Intensität und Schönheit des wäſsrigen schwefelsauren Kupferammoniaks.* — Diese Färbung rührt vom Kyanol her. Es wird durch den Chlorkalk in eine Säure verwandelt, die mit Basen blaue Verbindungen bildet. Hier ist es das Kalkwasser der Chlorkalkauflösung, womit die entstandene Säure blauen kyanolsauren Kalk erzeugt.

Auch durch Salzsäure ist es davon schnell zu scheiden. Schüttelt man nämlich 3 Volume Steinkohlenöl mit 1 Volum gewöhnlicher Salzsäure, so nimmt die Säure eine bräunliche Farbe an, und ein hineingetauchter Fichtenspahn erleidet die oben bemerkte dunkelgelbe Färbung, welche das Daseyn des Kyanols anzeigt. Diese Farbe geht jedoch bald in die braune über, weil gleichzeitig ein anderer Stoff sich in der Säure auflöst, der mit Salzsäure und Fichtenholz eine dunkelblau gefärbte Verbindung eingeht (Vergl. S. 69.).

2. Pyrrol oder Rothöl.

Dieser Bestandtheil des Steinkohlenöls ist im reinen Zustande gasförmig, und besitzt einen angenehmen Geruch nach Märkschen Rüben. Das Pyrrol wird durch die folgende Reaktion sehr leicht erkannt. Taucht man nämlich einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspahn in die Luft einer Flasche, welche etwas Pyrrol enthält, so *färbt er sich dunkel purpurroth*, eine Färbung, die wie die gelbe des Kyanols nicht durch Chlor zerstört wird. — Papier etc. mit Salzsäure befeuchtet, bleiben unter denselben Umständen farblos.

Diese Holzfärbung der Verbindungen des Pyrrols mit Säuren ist nicht minder intensiv, wie die der Kyanolsalze, daher man durch ein Fichtenspähnchen immer noch $\frac{1}{100000}$ Pyrrol entdecken kann. Es ist gleichfalls nicht die Holzfaser, sondern derselbe Holzstoff, der

mit den Kyanolsalzen die gelbe Verbindung eingeht, welcher hier die rothe bildet.

Durch Salpetersäure wird eine wäfsrige Auflösung des Pyrrols auf der Stelle *schön hochroth gefärbt.*

Im Steinkohlenöl ist das Pyrrol schwierig aufzufinden, weil das Kyanol und die Karbolsäure durch ihre starken Reactionen seine Reaction undeutlich machen. Im Waschwasser des Leuchtgases entdeckt man es jedoch leicht dadurch, dafs man dieses mit Salzsäure übersättigt, und nun einen Fichtenholzspahn hineintaucht; das saure salzsaure Pyrrol färbt diesen auf der Stelle *purpurroth.*

Das Pyrrol macht einen Hauptbestandtheil des empyreumatischen Ammoniaks aus, und wenn man seinen Geruch erst kennt, unterscheidet man es bald unter den flüchtigen Gestänken, welche sich bei der Knochen- und Hornverkohlung entwickeln. Auch im s. g. Tabacksöl ist Pyrrol enthalten.

3. Leukol oder Weifsöl.

Diese dritte Basis habe ich Leukol oder Weifsöl genannt, weil sie keine farbigen Reactionen zeigt. Sie wird nicht durch Chlorkalk blau gefärbt, und ihre Salze ertheilen dem Fichtenholz keine Farbe. Das Leukol ist ölartig, riecht durchdringend und charakterisirt sich besonders durch seine Salze, welche es mit Säuren bildet, als einen eigenthümlichen Stoff. Es verliert durch die Neutralisation mit Säuren seinen Geruch, und bildet namentlich mit der Kleesäure ein schön krystallisirendes Salz.

Mit der feuchten Haut in Berührung kommend, entwickelt besonders das kleesaure Leukol einen phosphorartigen Geruch. — Im Steinkohlenöl wird das Leukol leicht entdeckt durch Mischen mit Kalkbrei. Der an Phosphor und Blausäure erinnernde starke Geruch kommt vom Leukol her.

Saure Stoffe aus dem Steinkohlenöl.

1. Karbolsäure oder Kohlenölsäure.

Die Karbolsäure ist ein farbenloser, sauer reagirender, ölartiger Stoff, der im Wasser untersinkt und ein grofses Lichtbrechungsvermögen besitzt. Der Geruch ist schwach empyreumatisch, aber der Geschmack höchst ätzend und brennend. Auf die Haut äufsert die Karbolsäure eine sehr starke Wirkung. Bestreicht man dieselbe damit, so entsteht mit Begleitung einer brennenden Empfindung ein *weifser Fleck*, der besonders beim Benetzen mit Wasser sichtbar wird, und sich nach einer Minute in einen rothen umwandelt. Nach einigen Tagen stirbt die Haut; sie wird glänzend und schuppt sich ab. — Hierin ähnelt die Karbolsäure dem Kreosot. Sie unterscheidet sich aber wesentlich dadurch von ihm, dafs sie entschieden sauer ist, durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, durch Ammoniak und Lufteinwirkung nicht verändert, dagegen durch Salpetersäure, selbst verdünnte, in einen rothbraunen Stoff verwandelt wird, und endlich den Leim fällt. Alles Eigenschaften, die dem Kreosot mangeln.

Die Karbolsäure löst sich im Wasser. Die Auflösung ist farblos und die Säure wird durch Vermischen mit Salpetersäure schnell sichtbar gemacht. Das Wasser wird nämlich gelb oder orange, und bald darauf rothbraun. Ein mit Karbolwasser benetzter Fichtenspahn nimmt durch Befeuchten mit Salzsäure nach etwa einer halben Stunde eine *schöne blaue Farbe* an. Auch der Dunst der Salzsäure färbt karbolsäurehaltige Hobelspähne blau. Diese Farbe widersteht, wie die gelbe des Kyanols und die rothe des Pyrrols der Bleichkraft des Chlors in einem hohen Grade.

Die karbolsauren Salze sind farblos, und manche davon krystallisirbar. Ihre wäfsrigen Auflösungen erzeugen mittelst der Salzsäure auf dem Fichtenholz dieselben

blauen Färbungen, wie es das Karbolwasser thut. Papier etc. wird unter gleichen Umständen nicht verändert.

Diefs ist also die dritte Färbung, welche das Fichtenholz erleidet, und dadurch wird es wirklich zu einem ganz unentbehrlichen Reagens bei der Scheidung der Bestandtheile des Steinkohlenöls.

Die Karbolsäure fällt das Eiweifs wie den Leim und schützt organische Stoffe vor der Fäulnifs; was aber noch mehr ist, sie *benimmt faulenden Thierstoffen*, z. B. *Fleisch, auf der Stelle den Gestank*, wenn dieses mit der wäfsrigen Auflösung übergossen wird, und leistet in dieser Hinsicht viel mehr als das Chlor. Mit dem räuchernden Princip scheint sie jedoch nicht identisch zu seyn, denn ein solches Fleisch schmeckt abscheulich.

Um die Gegenwart der Karbolsäure im Steinkohlenöl darzuthun, schüttelt man es mit Kalkmilch, filtrirt das Wäfsrige ab, und verdunstet es fast bis zur Syrupdicke. Salzsäure scheidet aus dieser Masse, die unreiner karbolsaurer Kalk ist, unreine Karbolsäure ab.

2. Rosolsäure oder Rosaölsäure.

Die Rosolsäure ist ein Erzeugnifs der chemischen Zerlegungsweise des Steinkohlenöls, und darum um so merkwürdiger, dafs sie sich wie ein *wirkliches Pigment* verhält. Sie giebt nämlich mit den geeigneten Beizen rothe Farben und Lacke, die an Schönheit denen aus Saflor, Cochenille und Krapp an die Seite gestellt werden können.

Die Rosolsäure ist eine harzige Masse, die sich pülvern läfst und eine schöne orangegelbe Farbe besitzt.

Den Stoff, woraus sich die Rosolsäure bildet, habe ich im Steinkohlenöl nicht auffinden können. Um aber ihre schnelle Entstehung zu veranschaulichen, braucht man nur Steinkohlenöl mit Kalkmilch zu schütteln, die wäfsrige Auflösung abzufiltriren und einige Stunden sieden zu lassen. Die anfangs farblose oder gelbliche Flüssig-

keit färbt sich nun dunkelroth. Diese Färbung rührt vom entstandenen rosolsauren Kalk her, der bei einiger Ruhe sich als ein hochrothes Pulver niederschlägt.

3. Brunolsäure.

Diese Säure ist ein Begleiter der Rosolsäure, und entsteht unter denselben Umständen. Sie ist glasig, glänzend, leicht zu pülvern und sieht dem Asphalt ähnlich. Die meisten brunolsauren Verbindungen sind braun und unauflöslich, dagegen die der Rosolsäure roth und auflöslich sind. Die Scheidung beider hat daher keine Schwierigkeiten.

Aufser diesen 6 Stoffen lassen sich aus dem Steinkohlenöl noch einige andere, bisher noch nicht bekannte, abscheiden oder bilden. Ich übergehe sie jedoch für jetzt, da ich noch keine charakterisirende Reagentien für dieselben entdeckt habe.

Darstellung des Kyanols und Leukols.

Man schüttelt

12 Steinkohlenöl
2 Kalk und
50 Wasser

während 6 bis 8 Stunden abwechselnd mit einander, und scheidet sorgfältig die wäfsrige Auflösung von Kalk und Oel durch's Filtriren. Erstere, welche bräunlich gelb gefärbt ist, wird der Destillation unterworfen und bis zur Hälfte abdestillirt. Das Destillat, welches aus einem dicken Oele und der Auflösung desselben in Wasser besteht, enthält Karbolsäure in Verbindung mit Ammoniak, Leukol, Pyrrol, und Kyanol. Es sind 5 Destillationen nöthig, um aus diesem Gemenge das Kyanol und Leukol zu scheiden.

Die erste Destillation geschieht mit einem Ueberschufs an Salzsäure. Hierdurch werden das Pyrrol und die Karbolsäure entfernt, die in die Vorlage übergehen.

Man setzt daher die Destillation so lange fort, bis das Uebergehende nicht mehr roth, braun oder gelb gefärbt wird, wenn man es mit starker Salpetersäure vermischt. Ist dieser Punkt eingetreten, so unterbricht man die Destillation, und hat nun in der Retorte ein Gemenge aus Ammoniak, Leukol, und Kyanol, in Verbindung mit Salzsäure.

Dieses Gemenge, welches sehr gelb gefärbt ist, wird nun mit Aetzsodalauge im Ueberschufs destillirt. Alle drei Basen gehen in die Vorlage mit dem Wasser über, und in der Retorte bleibt die gelbgefärbte Lauge mit der Salzsäure zurück.

Hierauf wird das Destillat mit Essigsäure übersättigt und von Neuem destillirt, und zwar so lange, als das Uebergehende noch das Fichtenholz gelb färbt. Essigsaures Kyanol und Leukol sammeln sich mit dem Wasser als farblose Flüssigkeit in der Vorlage, indefs ein grofser Theil des Ammoniaks, in Verbindung mit Essigsäure, im Rückstand bleibt.

Nun werden die beiden essigsauren Basen in kleesaure verwandelt, um sie als solche von einander zu scheiden. Man zieht demnach die essigsaure Verbindung beider Basen über Kleesäure ab. Man wird hierbei finden, dafs anfangs reine Essigsäure übergeht, indem die Kleesäure die beiden Basen zurückbehält. So lange diefs geschieht, mufs man die Destillation immer von Neuem mit frischem essigsauren Kyanol und Leukol wiederholen. Endlich kommt ein Zeitpunkt, wo die übergehende Essigsäure das Fichtenholz gelb färbt. Diefs zeigt Kyanol an, und ist ein Beweis, dafs die Kleesäure gesättigt ist. Man wechselt nun die Vorlage, um den zugesetzten Ueberschufs des essigsauren Kyanols und Leukols nicht zu verlieren, und bringt die in der Retorte befindlichen kleesauren Salze bei gelinder Wärme fast bis zur Trockne.

Man hat nun eine Masse, bestehend aus kleesaurem

Kyanol und Leukol, verunreinigt mit einem braunrothen Farbstoff und Ammoniak. Sie wird zu Pulver zerrieben, mit wenig Weingeist von 85 Proc. übergossen, und auf ein Filter gebracht. Der Weingeist geht mit dem Farbstoff durch's Filter, und hinterläfst die weifse Salzmasse. Diese wird noch mehrere Male mit wenig Weingeist übergossen, bis er fast farblos durchfiltrirt. Hierauf setzt man den Trichter auf ein anderes Gefäfs, und giefst so lange Weingeist auf die Salzmasse, als sich davon noch in demselben auflöst. Es bleibt nun saures kleesaures Ammoniak auf dem Filter zurück, und der Weingeist enthält kleesaures Kyanol und Leukol aufgelöst, die beim Verdunsten des Weingeistes sich krystallinisch abscheiden. Letztere werden nun mit wenig Wasser bis zur vollkommnen Auflösung erhitzt und zur Krystallisation hingestellt. Es schiefst bald ein farbenloses Salz an, welches aus schönen Gruppen feiner Nadeln besteht und *kleesaures Leukol* ist. Nach längerer Zeit zeigen sich auch Krystalle von *kleesaurem Kyanol.* Diese bilden breite Blättchen, und erscheinen in nesterartiger Anhäufung an verschiedenen Stellen der Krystallmasse des kleesauren Leukols. Sie zeichnen sich meistens durch eine bräunliche Farbe aus, und färben sich, mit Chlorkalkauflösung übergossen violettblau, und das Holz goldgelb; können daher leicht erkannt und abgesondert werden.

Hat man nun beide Salze in so weit von einander getrennt, so sind sie durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Weingeist und Krystallisation noch dergestalt zu reinigen, dafs weder das kleesaure Leukol mit Chlorkalkauflösung übergossen, farbig verändert, noch Fichtenholz in seine Auflösung getaucht, gelb gefärbt wird. Das erstere erreicht man sehr bald, indem das kleesaure Kyanol ein grofses Bestreben hat, sich vom Leukolsalz zu trennen und sich nesterartig an bestimmten Stellen anzuhäufen. Allein um so schwieriger ist es, die letzten Antheile kleesauren Leukols vom Kyanolsalze zu trennen.

Diefs ist nur durch ein sehr oft wiederholtes Auflösen und Wiederkrystallisirenlassen zu erreichen. Auch mufs man das kleesaure Kyanol mehrere Male in Alkohol auflösen, um den braunen Farbstoff zu entfernen, der sich dann durch Efflorescenz abscheidet. Das reine kleesaure Kyanol darf zwischen den feuchten Fingern gerieben, nicht phosphorartig riechen.

Um aus beiden Salzen die beiden Basen abzuscheiden, destillirt man sie mit Aetznatronlauge; sie gehen dann mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über.

Darstellung des Pyrrols.

Mit einer genügenden Darstellungsweise dieses Stoffs bin ich noch nicht ganz auf dem Reinen. Sie wird um so schwieriger, als derselbe keinen besonders hervorstechenden chemischen Charakter hat, sondern mehr amphoter sich verhält und ebenso ungern mit Säuren als mit Basen sich verbindet. Dazu kommt, dafs dem Pyrrol die Karbolsäure sehr fest anhängt, und letztere vom ersteren nur durch vielmalige Destillationen mit Aetznatronlauge zu scheiden ist, wobei das Pyrrol mit immer geringeren Antheilen von Karbolsäure in die Vorlage übergeht, indefs karbolsaures Natron zurückbleibt.

Zweckmäfsiger ist es daher, das Pyrrol aus solchen Produkten der trocknen Destillation zu scheiden, die keine Karbolsäure enthalten, oder die Trennung unter Umständen zu bewirken, wo letztere sich nicht entwickeln kann. Diefs geschieht beim Sättigen des flüssigen empyreumatischen Ammoniaks oder des sogenannten Knochen- oder Hornspiritus, mit einer Säure. Man vermischt nämlich den im ersten Gefäfs des Woulf'schen Apparats befindlichen, vorher wohl filtrirten Knochenspiritus mit der Säure, und läfst die sich entwickelnden Gase in Aetzlauge oder Kalkmilch treten. Diese nimmt neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auch das gleichzeitig sich entwickelnde Pyrrol auf. Letzteres läfst sich dann

durch bloſse Destillation wieder von der Lauge trennen, geht mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über, und bildet eine farblose Flüssigkeit, die nach Teltower Rüben riecht, mit Salpetersäure sich hochroth färbt und einem salzsauren Holzspahn eine purpurrothe Farbe mittheilt.

Um das so erhaltene Pyrrol zu reinigen, wird das Destillat mit Salzsäure versetzt, und von neuem destillirt. Es geht nun wäſsriges, salzsaures Pyrrol als farblose Flüssigkeit über, die die eben erwähnten Reactionen zeigt. Durch Destillation mit Aetzlauge wird aus dieser Verbindung das Pyrrol geschieden.

Leider erhält man auf diesem Wege nur sehr wenig Pyrrol in wäſsriger Auflösung. — Bei der nähern Beschreibung der Verbindungen des Pyrrols, werde ich auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Darstellung der Karbolsäure.

Es werden

12 Steinkohlenöl
2 Kalk und
50 Wasser

6 bis 8 Stunden lang geschüttelt. Die hierauf abfiltrirte wäſsrige Flüssigkeit wird bis auf den vierten Theil eingekocht, nach dem Erkalten filtrirt und mit Salzsäure im Ueberschuſs versetzt. Es scheidet sich *unreine Karbolsäure* ab, die sich am Boden des Gefäſses als ein braunes Oel sammelt. Man entfernt die saure überstehende Flüssigkeit, wäscht das braune Oel mit Wasser und unterwirft es mit Wasser der Destillation. Es geht eine milchig aussehende Flüssigkeit über, aus der sich nach und nach farblose Oeltropfen absondern. Diese sind *ziemlich reine Karbolsäure.* Wenn das in der Retorte befindliche Oel sich etwa um zwei Drittel vermindert hat, hält man mit der Destillation inne, versetzt das Destillat in der Vorlage mit so viel Wasser, daſs sich das

Oel vollkommen auflöst und fällt mit basisch essigsaurem Bleioxyd. Es bildet sich ein dem Chlorsilber ähnlicher, käsiger Niederschlag von *basisch karbolsaurem Bleioxyd.* Dieser wird nach dem Aussüfsen wohl getrocknet und der *trocknen Destillation* unterworfen. Das Bleisalz fängt bald an zu schmelzen und entläfst die Karbolsäure, welche sich in der Vorlage als ein gelbes Oel sammelt. Dieses wird rectificirt und erscheint nun als eine *farbenlose, etwas dickliche Flüssigkeit, die ein starkes Lichtbrechungsvermögen besitzt.* Sie ist *reine, wasserfreie Karbolsäure.* — Wenn das Bleisalz nicht gut getrocknet war, entwickelt sich mit der Karbolsäure auch Wasser; diefs geht bei der Rectification zuerst über, und wird durch Wechselung der Vorlage entfernt.

Die hier beschriebene weitläuftige Procedur ist nöthig, um von der Karbolsäure alles Fremdartige zu trennen, als da sind: Ammoniak, Kyanol, Pyrrol und Leukol. Diese gehen durch's Einkochen der Oelverbindung fort. Ferner Kreosot und Schwefel; diese werden durch's Fällen mit dem basisch essigsauren Bleioxyd theils entfernt, theils gebunden; dann Rosol- und Brunolsäure, diese bleiben als nicht flüchtig beim Destilliren in der Retorte zurück. Und endlich Wasser. Diefs wird durch die Rectification geschieden.

Die reine Karbolsäure darf, in Wasser gelöst, das Fichtenholz, unter Mitwirkung von Salzsäure, weder gelb noch roth färben, sondern blofs rein blau. Wenn demnach dieses Blau in's Grünliche oder Bräunliche spielt, so ist nach dieser Reaction auf einen Rückhalt an Kyanol oder Pyrrol zu schliefsen. Ferner darf sie der Chlorkalkauflösung keine blaue Färbung geben, da auch diefs Kyanol anzeigt.

Darstellung der Rosol- und Brunolsäure.

Beim Destilliren der eben erwähnten unreinen Karbolsäure mit Wasser, bleibt in der Retorte ein braun-

schwarzer, pechartiger Rückstand, der beide oben genannten Säuren enthält. Dieser Rückstand wird so lange mit Wasser gekocht, als sich noch Karbolsäure verflüchtigt, hierauf in wenig Weingeist gelöst und mit Kalkmilch vermischt. Es bildet sich eine *schön rosenroth* gefärbte Auflösung von *rosolsaurem Kalk*, indeſs brunolsaurer Kalk sich als brauner Niederschlag am Boden lagert.

Aus dem rosolsauren Kalk wird die Rosolsäure durch Essigsäure geschieden und von Neuem mit Kalk verbunden, wodurch sich noch Brunolsäure abscheiden läſst. Diese Zersetzung durch Säure und dieſs Wiederauflösen mit Kalkmilch wird so lange fortgesetzt, als noch ein Rückhalt von Brunolsäure bemerkbar ist. Endlich sammelt man die Rosolsäure auf ein Filter und löst sie nach dem Aussüſsen und Trocknen in Alkohol auf. Sie bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols als eine feste, glasartige, harte, orangerothe Masse zurück.

Eine minder umständliche Scheidungsart der Rosolsäure ist die, aus rohem karbolsaurem Kalk (S. 76.) durch vorsichtiges Abdampfen desselben, bis fast zur Syrupdicke, und Vermischen mit $\frac{1}{3}$ Weingeist. Nach einigen Tagen bemerkt man an den Wänden des Gefäſses eine Menge hochroth gefärbter Krystalle von rosolsaurem Kalk, die man absondert, gut abwäscht und durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Abdampfen, Zerlegen mit Essigsäure und Wiederauflösen in Kalkmilch reinigt. Wenn endlich die rosolsaure Kalkauflösung mit einer so rein rothen Farbe erscheint, daſs diese der rothen Alaunauflösung gleicht, worin gewaschener Krapp gekocht worden, so wird durch Essigsäure die Rosolsäure niedergeschlagen.

Um die Brunolsäure rein darzustellen, wird der unreine brunolsaure Kalk mit überschüssiger Salzsäure übergossen. Es scheidet sich Brunolsäure in braunen Flocken ab, die noch mehrere Male mit Kalk und Säure behan-

delt werden, um alle Rosolsäure davon zu trennen. Hierauf löst man die wieder vom Kalk durch die Salzsäure abgeschiedene Säure in Aetznatronlauge, filtrirt, und mischt die Auflösung wieder mit Salzsäure, wodurch nun eine reinere Brunolsäure niederfällt, die durch Auflösen in Alkohol völlig gereinigt wird.

Ueber das physikalische und chemische Verhalten, so wie über die verschiedenen Verbindungen der in dieser Abhandlung besprochenen Stoffe, werde ich bald mehr berichten [1]).

XVIII. *Pittakall.*

So nennt Hr. Dr. Reichenbach in Blansko einen Stoff (von ἡ πιττα und το καλλον), den derselbe aus dem in diesen Annalen Bd. XXVIII. S. 447. erwähnten noch unreinen Picamar abgeschieden hat. Wenn man solches Picamar, oder auch diejenigen Portionen des Buchenholztheeröls, die schwerer als Wasser sind, in 50 Theilen Weingeist löst, und einige Tropfen Barytwasser hinzusetzt, so wird die farblose Flüssigkeit plötzlich prachtvoll hochblau und nach 5 Minuten indigblau. Wenn man ferner Theeröl von angegebener Schwere so lange mit Kalilauge versetzt, bis es nur noch schwach sauer auf Lackmus reagirt, die Lauge dann entfernt, und nun das Oel mit Barytwasser mischt und fleifsig umrührt, so wird letzteres blafsroth, das Oel aber, wo es mit der Luft in Berührung kommt, nach einigen Minuten tief und

1) Hr. Prof. Runge hat mir von seinem Kyanol und Pyrrol eine Probe übersandt, mit der Bitte, die Richtigkeit der von diesen Stoffen angegebenen Reactionen zu prüfen. Diefs habe ich denn auch in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. H. Rose gethan, und ich kann mit Vergnügen bezeugen, dafs die unter dem obigen Namen übersandten Stoffe sich gegen Fichtenholz und Chlorkalklösung genau so verhalten, wie es S. 66 und 67 angegeben ist. *P.*

bhaft blau, bis nach einigen Stunden die Farbe langm in Schwarz übergeht. Auch mit trocknem Barytydrat zerrieben, wird das durch Kali beinahe säurefrei emachte Theeröl da, wo es mit der Luft in Berührung ommt, indigblau. Die Ursache der schönen Färbung diesen und ähnlichen Fällen, die aber nur durch Bart zum Vorschein kommt, nicht durch Kalk, Talkerde, ali, Natron, Ammoniak, Kieselfeuchtigkeit, da diese Körer nur röthlich oder gelblich braune Farben geben, ist as Pittakall. Die Darstellungsweise dieses Stoffs ist on dem Entdecker noch nicht näher bezeichnet; dagen hat derselbe vorläufig folgende Eigenschaften angeben.

Aus seinen Lösungen flockig niedergeschlagen oder on ihnen durch Abdampfen getrennt, ist das Pittakall ne trockne, feste, brüchige und abfärbende dunkelblaue fasse, im Bruche matt und vom Ansehen des Indigs, wie ieser, durch den Strich Metallglanz annehmend, aber nen noch schöneren als das sogenannte Indigfeuer, da vom Kupferfarbigen bis in's herrlichste Goldgelb überht, und auf dem dunkelblauen Grunde überaus schön ssieht. Diesen Goldglanz zeigt es, wie das Carthamin, ich schon bei bloſsem Auftrocknen, so wie in dem feien Häutchen, welche es nach Art des Kalks auf Wasr bildet. — Er ist geruch- und geschmacklos, nicht üchtig, in mäſsiger Wärme unveränderlich, in höherer ch verkohlend ohne ammoniakalischen Geruch. Im inen Zustande scheint es sich im Wasser eher fein zu rtheilen, als zu lösen. Denn die, obwohl filtrirte und öllig klare, Lösung setzt, ohne andere merkbare Zertzung, nach einigen Tagen dunkelviolette Flocken ab, nd ist dann vollkommen farblos. Lackmus, Curcumä, onnenlicht und Luft haben keine Einwirkung auf das ittakall. Verdünnte Säuren, mit Ausnahme der Salpersäure, lösen es unzersetzt, Schwefelsäure mit veilchenauer oder karmoisinrother, Salzsäure mit rothblauer,

Essigsäure mit morgenrother Farbe, welche letztere durch Ueberschufs von Alkalien wieder in das ursprüngliche reine Hochblau zurückkehrt; hat man Ammoniak hierzu angewandt, so ist die Lösung ein viel empfindlicheres Reagenz auf Säure, als Lackmuspapier. In Alkalien, die es aus Säuren, selbst aus Wasser niederschlagen, ist es durchaus unlöslich. Der Niederschlag mit Kali zeigt sich unter dem Mikroskop krystallisirt. Seine schwarzblaue Verbindung mit Kalk löst sich morgenroth in Essigsäure, und Ueberschufs von Ammoniak stellt daraus das Pittakall rein blau wieder her. — Alkohol, Aether und Eupion lösen es nicht. — Bleizucker, Zinnsalz, schwefelsaures Kupferammoniak, essigsaure Thonerde u. s. w., fällen es, selbst wenn die Lösungen vorwaltend sauer sind, zu schön dunkelblauen, in's Violette schiefsenden Niederschlägen, die sich auch bei Ueberschufs von Ammoniak nicht verändern. Das Pittakall ist daher in der Färberei anwendbar; es läfst sich mit Thonerde und Zinnsalz recht gut auf Baumwolle und Leinen befestigen (Schweigg. Journ. Bd. 68. S. 1.).

XIX. *Ueber das Steinkohlenöl.*

Aus einer Untersuchung über die Steinkohle zieht Hr. Dr. Reichenbach folgende Schlüsse: 1) Aus den Steinkohlen der *great coal formation* (nicht aber aus denen des *Greensand*) läfst sich durch Destillation mit Wasser $\frac{1}{320000}$ eines ätherischen Oels abscheiden. 2) Diefs Oel ist identisch mit dem Steinöl. 3) Letzteres praëxistirt also, und ist kein Produkt der Verkohlung oder Verbrennung der Steinkohlen in der Erde. 4) Das künstliche Steinöl hat so viel Aehnlichkeit mit dem Terpenthinöl, dafs daraus zu schliefsen ist, das Steinöl sey das Terpenthinöl vorweltlicher Pinien. 5) Eupion und Steinöl sind grundverschieden; rectificirtes Steinkohlentheeröl enthält aber unter Anderem Steinöl und Eupion. 6) Alle Steinkohlenlager haben sich nie in hoher Temperatur befunden. 7) Steinölquellen scheinen schwache Destillationen grofser Steinkohlenlager durch die allgemeine Erdwärme zu seyn (Schweigg. J. Bd. 69. S. 19.).

1834. ANNALEN №. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

XX. *Bemerkungen über schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenchlorür, besonders in Beziehung auf die Bereitung dieser Verbindungen; von P. A. v. Bonsdorff.*

Es ist bekannt, dafs schwefelsaures Eisenoxydul die Eigenschaft besitzt, sehr bald an der Luft zu verwittern und zu einem weifsen und nachher gelben Pulver zu zerfallen. Es ist ferner bekannt, dafs das eben genannte Salz zum Theil sich sehr leicht an der Luft höher oxydirt, und dafs man es defswegen schwierig gefunden hat, ein von Oxyd vollkommen freies Salz zu erhalten. Für die Bereitung künstlicher eisenhaltiger Mineralwasser besonders ist es sehr wichtig, das schwefelsaure Eisenoxydul, welches zur Bildung des kohlensauren Eisenoxyduls benutzt wird, vollkommen rein und vom Oxyde frei zu bekommen, und im Falle, dafs es gelungen ist, das Salz rein zu bereiten, eben so wichtig, es nachher gut aufbewahren zu können. Da ich einige Beobachtungen über diesen Gegenstand zu machen Gelegenheit gehabt und dabei gefunden habe, dafs die Bereitung und das Aufbewahren von reinem schwefelsauren Eisenoxydul mit gewissen Vorsichtsmafsregeln sehr leicht zu Wege zu bringen ist, so werden folgende Bemerkungen vielleicht nicht ganz überflüssig seyn, und mögen hier wegen des technischen Zwecks etwas umständlicher behandelt werden.

Nachdem Eisenfeilicht oder sonst fein zertheiltes reines Eisen in verdünnter reiner Schwefelsäure, am Besten mit Hülfe gelinder Wärme, aufgelöst ist, giefst man dieses Gemisch in einen mit langem Halse versehenen gläsernen Kolben, dessen Mündung auch von kleinem Umfange ist, damit der Zutritt der Luft so viel als möglich

vermieden werde, setzt ein wenig Eisenfeilicht im Ueberschufs hinzu, und läfst die Lösung so lange kochen, bis kein Eisen sich mehr auflöst, welches sich dadurch bemerken läfst, dafs die Flüssigkeit eine eigene dunkele, bräunlich graue Farbe bekommt, die durch Entstehung einer ganz geringen Trübung veranlafst wird. Wenn die Auflösung so concentrirt geworden, dafs sie zum Krystallisiren geneigt ist, so fängt sie an zu schäumen, weswegen das Feuer jetzt sehr vorsichtig geleitet werden mufs. Um die Flüssigkeit zu filtriren, sucht man sich einen Trichter mit so enger Spitze als möglich aus, und wenn das Filtrum mit Wasser befeuchtet ist, giefst man die Auflösung darauf, und fängt sie in einer gläsernen Schale oder einem Becherglase auf, in welche man vorher eine kleine Portion Schwefelsäure geschüttet und darin herumgeschwenkt hat, damit der Boden und die Seiten, ungefähr so hoch wie die Flüssigkeit zu stehen kommt, mit derselben befeuchtet werde. Durch diesen kleinen Ueberschufs von Schwefelsäure wird nämlich die höhere Oxydation des Eisenoxyduls durchaus vermieden, und die filtrirte Auflösung bleibt vollkommen klar, da hingegen sie ohne Zusatz der Säure sich augenblicklich trübt, oder Häutchen und bald einen Niederschlag von Hydraten der Oxyde absetzt, die, wie bekannt, im Anfange gräulich grün und später (ein basisches Salz bildend) gelblich braun erscheinen. Wegen dieser plötzlichen Trübung der Auflösung ist es auch nöthig, die Spitze des Trichters unmittelbar den Boden des Gefäfses berühren zu lassen, weil das Herabfallen der Flüssigkeit durch die Luft, auf wie kleine Entfernung es auch sey, hinreichend ist, um sogleich eine Trübung hervorzubringen. Die Menge der Schwefelsäure, die man hiezu nöthig hat, ist sehr unbedeutend; ungefähr ein oder anderthalb Tropfen Säure zu jeder Unze der kochenden concentrirten Auflösung ist schon mehr als hinreichend; und es ist hierbei auch nützlich, die Spitze des Trichters auswendig mit

der Säure befeuchtet zu haben, weil sonst um denselben sehr bald eine Trübung entsteht, da die warme Auflösung sich immer gleich erhebt, ohne sich mit der übrigen Auflösung zu mischen. Es ist auch nöthig, die Auflösung dann und wann umzurühren, damit die Schwefelsäure gleichmäfsig eingemischt sey.

Nach dem Erkalten schiefst das Salz an, und man kann natürlicher Weise es dann nach Belieben in gröfseren oder kleineren Krystallen bekommen. Will man das Salz zur Bereitung von Mineralwässern benutzen, ist es wohl vortheilhafter, das Salz in kleinen Krystallen zu haben, weil es leichter zu trocknen, bequemer zu wägen ist, und sich auch geschwinder im Wasser auflöst. In diesem Falle stört man, wie gewöhnlich, nach und nach das Krystallisiren durch eine kleine Bewegung der Auflösung, und hat man Gelegenheit, die Auflösung durch Eis abzukühlen, bekommt man eine bedeutend gröfsere Menge Salz angeschossen [1]). Die Krystalle werden dann auf einen Trichter gebracht, in welchen man ein Stück Filtrirpapier bei der Spitze eingesetzt hat. Sobald die Flüssigkeit abgeflossen ist, legt man gleich das Salz auf Löschpapier heraus, bedeckt es mit dergleichen Papier, rollt es darin hin und her, tauscht dieses wieder mit Neuem aus, und wenn diefs sehr wenig feucht wird, breitet man das Salz auf einem Papierbogen aus, und rührt es dann und wann um, bis es vollkommen trocken geworden ist.

Man kann das Salz wohl auch in der Wärme trocknen, dazu ist aber eine Temperatur von 30° C. schon hinreichend, und dabei ist ein fleifsiges Umrühren zugleich nothwendig. Die Verwitterung entsteht nämlich sehr bald, und in einer Wärme von 40 bis 50° verwittern auch gröfsere Krystalle in etlichen Stunden durch

1) Nach einem angestellten Versuche verhält sich nämlich die Quantität des aufgelösten Salzes bei 0 und +15 ungefähr wie 3 zu 4.

ihre ganze Masse. Am besten geschieht daher das Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren. Doch ist dabei die Trockenheit der Luft von grofsem Einflufs. Ist die Luft von mittlerem Hygrometerstande, z. B. so, dafs kohlensaures Kali (Pottasche) zerfliefst, oder angefangen hat zu zerfliefsen [1]), so halten sich die Krystalle des auf oben beschriebene Art dargestellten schwefelsauren Eisenoxyduls vollkommen ohne Veränderung, und da kann man das Salz nach Bequemlichkeit trocknen lassen. Enthält aber die Luft so wenig Wasserdämpfe, dafs das genannte Carbonat trocken bleibt, wie es gewöhnlich im Winter im geheizten Zimmer, und im Sommer auch zuweilen der Fall ist, so fangen die Krystalle von dem Eisensalze an sehr bald zu verwittern, und da mufs man beim Trocknen dieselben sehr fleifsig umrühren, so dafs diese Operation nach einer Viertel- oder halben Stunde vollendet ist, wonach man das Salz in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Ist die Luft mit Feuchtigkeit in hohem Grade geschwängert, so erleiden die Eisensalzkrystalle, nach dieser Methode bereitet, doch in kurzer Zeit keine Veränderung; ich habe sogar durch einen Versuch, wo eine Portion Krystalle in einer offenen Schale, auf einem Gestelle über einem flachen Gefäfs mit Wasser, mehre Tage gehalten wurde, und das Ganze mit einer Glocke bedeckt war, gefunden, dafs das Salz keine merkbare Veränderung erlitten hat, obgleich es sich immer ein wenig feucht hielt, ohne doch zu zerfliefsen. — Nach ein oder ein Paar Monaten bekam doch das Salz, auf diese Art ge-

1) Bei einer andern Gelegenheit, und wie ich hoffe in Kurzem behalte ich mir vor, über die Bestimmung oder Prüfung des Hygrometerstandes der Luft durch verschiedene Salze einige allgemeinere Bemerkungen mitzutheilen. — Versuche, die ich angestellt habe, zeigen, dafs die Zerfliefsbarkeit der Salze zu diesem Endzwecke sehr anwendbar ist.

alten, eine kleine Trübung, oder richtiger gesagt: in em durch Zerfliefsen entstandenen, schon bedeutend üssigen Theile des Salzes war in dieser Zeit eine kleine elblichbraune Trübung entstanden. Eine unter die nämche Glocke gesetzte Portion von einem aus einer absoit neutralen Auflösung angeschossenen Salze, war hinegen unter Zerfliefsen durch seine Zersetzung ganz braun eworden. Die Salzkrystalle leiden also bei einem feuchren Zustande der Luft nichts, wenn sie auch einen der zwei Tage zum Trocknen überlassen werden, nur ufs das feuchte Salz dann nicht der Berührung mit ernischen Körpern, z. B. Filtrirpapier, lange ausgesetzt yn, weil diese eine Zersetzung hervorbringen, was sich raus ersehen läfst, dafs das Papier, von der Auflösung efeuchtet, sehr geschwind eine gelblichbraune Farbe anmmt.

Die Eigenschaften des auf beschriebene Art erhalteen reinen Salzes sind übrigens Folgende. Die Farbe t nicht grün oder bläulich grün, wie dies Salz sich geöhnlich darstellt, sondern vielmehr blau, mit einem ganz einen Stich in's Grüne; sie ist von der Schattirung der äulichen Berylle, also weniger grün als der sogenannte quamarin. Sobald das Salz eine grüne Farbe bekomen hat, oder eine Farbe, die mehr grün als blau ist, nn man sicher urtheilen, dafs schon ein Gehalt von xyd da ist. Die Farbe ist nämlich das empfindlichste eagens für die Prüfung des Salzes in dieser Hinsicht, id läfst sich besonders durch Vergleichung mit dem rein Salze wahrnehmen. — Das an trockner Luft veritterte Salz giebt ein weifses Pulver, so rein weifs, dafs an schwerlich, ohne Vergleichung desselben mit andern örpern, von der reinsten weifsen Farbe, wie z. B. gelverten Quecksilberchlorid, eine Schattirung in's Bläuhe bemerken kann. Mit der Zeit aber, z. B. nach ehren Wochen, fängt die Farbe an, allmählig in eine hwach gelblichgrüne überzugehen. Löst man dann ein

solches Pulver in Wasser auf, so ist die Auflösung ein wenig trübe von einem okerartigen Niederschlage, bekanntlich basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, was also eine an der trocknen Luft entstandene Zersetzung andeutet.

Hat man schwefelsaures Eisenoxydul aus einer vollkommen neutralen Auflösung krystallisiren lassen, so wird das Salz an der Luft sehr schnell auf seiner Oberfläche zersetzt; schon in etlichen Stunden oder einem Tage bekommt es eine schmutzig grünliche Farbe, die bald immer dunkler grün wird, und aus einer Mischung der blauen Farbe mit der gelblich braunen der durch Zersetzung entstandenen basischen Verbindung hervorgeht.

Von dem im Handel vorkommenden Eisenvitriol unterscheidet man, wie bekannt, gewöhnlich zwei Gattungen, eine blaue oder grünlich blaue und eine grasgrüne. Mir scheint, dafs man eigentlich drei Hauptabänderungen annehmen müsse, nämlich 1) die blaue oder grünlich blaue Varietät, die oft etwas verwittert und mit einem weifsen oder gelben Pulver überzogen vorkommt; zu ihr gehört der Vitriol aus Fahlun und Dylta in Schweden, auch der englische Vitriol, doch verwittert dieser etwas weniger und nähert sich am meisten dem nach der oben beschriebenen Methode bereiteten Salze; 2) die durch eine trübe oder schmutzig grüne Farbe, und durch ein trocknes Aeufsere sich unterscheidende Varietät, die sich auch an trockner Luft ohne Verwitterung gut erhält; von dieser Art war der Vitriol, den ich in verschiedenen Officinen in Reval gesehen habe, und der aus Deutschland bezogen war; 3) einen Vitriol, welcher sich durch seine schön grasgrüne oder beinahe smaragdgrüne Farbe und ein gleichsam fettes Aeufsere auszeichnet. Einen solchen Vitriol habe ich in St. Petersburg bei den Droguisten gesehen; er kommt aus Moskau'schen Fabriken.

Die Verschiedenheit dieser drei Gattungen scheint mir auf folgende Art erklärbar zu seyn. Die erste ist

aus einer etwas sauern, aber von Oxydsalz freien Auflösung gewonnen; besonders der englische Vitriol deutet auf einen merklichen Ueberschufs von Säure. Die zweite Gattung ist aus einer neutralen, aber auch noch von Oxydsalz freien Auflösung angeschossen, und das Salz hat, auf gleiche Art wie eine vollkommene neutrale Auflösung, durch die Einwirkung der Luft eine oberflächliche Trübung bekommen, was denn die genannte Farbenschattirung hervorbringt; diese oberflächliche Trübung schützt übrigens das Salz vor der Verwitterung. Spült man die Krystalle mit ganz wenig Wasser, welches mit etlichen Tropfen Schwefelsäure sauer gemacht ist, ab, so zeigt sich gleich die schöne bläuliche, dem Salze ursprünglich angehörende Farbe, und hält sich jetzt unverändert, da die Oberfläche der Krystalle eine Spur von freier Säure bekommen hat. Die dritte Gattung ist aus einer mit Oxydsalz sehr geschwängerten Soole krystallisirt, und ihre schöne grüne Farbe aus der Mischung der blauen Farbe mit der gelben des Oxydsalzes entstanden. Das Salz reagirt stark sauer, und spült man es mit Wasser und etwas Schwefelsäure ab, so behält es doch die grüne Farbe, weil die Lösung des Oxydsalzes tief in die Spalten oder Zwischenräume der Krystalle eingedrungen ist; zuletzt kommt indefs auch hier die blaue Farbe zum Vorschein. Das Salz hält sich übrigens feucht, und hat darum eine gleichsam fette Oberfläche; die Ursache hiervon ist der Gehalt an Oxydsalz, welches zerfliefsbar ist, und dadurch eben das Oxydulsalz vor Verwitterung schützt.

Da zum verschiedenen Gebrauche die verschiedenen Varietäten des Vitriols nicht gleich zweckmäfsig sind, so mögen die eben gemachten Bemerkungen nicht ganz überflüssig seyn. So z. B. ist bekanntlich der reine und vom Oxydsalz freie Vitriol zur Anfertigung der Küpe für die Dexoxydation des Indigo's der brauchbarste; dagegen ist für die meisten andern technischen Operationen, zur Ber-

linerblaufabrikation, zum Schwarzfärben u. s. w., der oxydhaltige vortheilhafter.

Gewöhnlich schreibt man dem schwefelsauren Eisenoxydul eine saure Reaction zu, diese besitzt es aber eigentlich nicht. Das Oxydsalz reagirt stark sauer, natürlicher Weise, weil das Oxyd, als eine schwache Base, die Säure nicht vollkommen neutralisiren kann. Das reine Oxydulsalz hat aber eine so schwache Einwirkung auf die Farbe des Lackmus, daſs man sie schwerlich für eine saure Reaction halten kann, besonders da diese Reaction nicht augenblicklich, sondern erst nach mehren Secunden oder einer halben Minute zum Vorschein kommt, desto später und schwächer, je dunkler die blaue Farbe ist. Daher scheint mir diese Reaction von nichts anderem, als von einer durch die Einwirkung der Luft entstandenen Zersetzung und Bildung des Oxydsalzes hervorgebracht zu seyn. Man vergleiche, was ich vorhin (S. 82.) über die plötzliche Zersetzung dieser Verbindung gesagt habe.

Um dieſs aber deutlich an den Tag zu legen, lieſs ich eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, mit Eisenfeilicht versetzt, in einem Kolben kochen, und nachdem sie mit siedendem Wasser hinreichend verdünnt war, tauchte ich ein Stück Lackmuspapier, das an einem Glasstab mit Draht befestigt war, erst in kochendes Wasser, um die Luft auszutreiben, und dann in die Salzlösung. Die blaue Farbe hielt sich in der Auflösung ohne merkbare Veränderung; sobald aber das Papier aus der Lösung gezogen ward, konnte ich deutlich wahrnehmen, wie die blaue Farbe nach und nach an der Luft geröthet wurde.

Dagegen tritt die saure Reaction des Oxydsalzes augenblicklich ein, und ebenso die des grünen oxydhaltigen Vitriols.

Noch empfindlicher für die Einwirkung der Luft, besonders in Bezug auf seinen Wassergehalt, ist das Ei-

senchlorür, und daher auch die Bereitung und das Aufbewahren desselben viel schwieriger. Um dasselbe rein zu erhalten und unverändert aufzubewahren, habe ich folgende Vorsichtsmafsregeln am Zweckmäfsigsten gefunden, welche ich, da diese Verbindung auch für die Bereitung der Mineralwässer, derjenigen nämlich, welche keine schwefelsauren Salze enthalten, wie z. B. das Spaawasser, nöthig ist, auch genauer beschreiben werde.

Eisenfeilicht oder anderes dergleichen reines Eisen wird in Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung, in einem mit enger Mündung versehenen gläsernen Kolben, mit Eisenfeilicht im Ueberschufs so lange gekocht, bis dieselbe vollkommen neutral und genug concentrirt geworden ist. Auch aus der Farbe der Auflösung, welche bräunlichgrau, öfters auch späterhin licht- oder weifslichgrau [1]) erscheint, kann man die Neutralisation beurtheilen; und das Schäumen zeigt auch hier an, dafs die Lösung eine gehörige Concentration bekommen hat, geschieht aber bei dem Eisenchlorür noch gewaltiger, und fordert daher eine sehr vorsichtige Erwärmung. Uebrigens verfährt man wie bei der Bereitung von schwefelsaurem Oxydulsalz, thut ein wenig Salzsäure in die Schale, mit der die filtrirte Auflösung aufgefangen wird, und weil das Chlorür höchst leichtlöslich in Wasser ist, und die Menge des krystallisirten Salzes deswegen so viel mehr von der

1) Diese lichtgraue Farbe rührt von einem Niederschlage her, welcher sich unter fortgesetztem Kochen der Auflösung, mit Eisenfeilicht im Ueberschufs, absetzt. Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, diesen Niederschlag näher zu untersuchen; doch mögen folgende Bemerkungen hier mitgetheilt werden. Es bildet ein Pulver, von weifser oder graulichweifser Farbe, ist unlöslich im Wasser und Alkohol, löst sich aber leicht, wenn das Wasser mit ein wenig Salzsäure gesäuert ist. An der Luft und auch im lufthaltigen Wasser wird er gleich zersetzt, bekommt erst eine grünlichblaue, und nachher eine gelblichbraune Farbe. Sollte es wohl ein wasserfreies Chlorür seyn, wahrscheinlicher vielleicht eine niedrigere Verbindung von Chlor mit Eisen?

Quantität des Wassers abhängt, läfst man eine kleine Portion der Auflösung, um das Wasser, mit dem das Filtrum befeuchtet worden ist, mit aufzunehmen, für sich durchgehen, und fängt nachher das Uebrige in der mit Salzsäure befeuchteten Schale auf. Das Krystallisiren und das Aufnehmen des Chlorürs bewirkt man wie bei dem schwefelsauren Salze, aber was das Trocknen betrifft, so kann man dasselbe nur dann an der Luft bewerkstelligen, wenn diese sehr trocken ist, z. B. so, dafs das Kalicarbonat sich vollkommen ohne Zerfliefsung erhält [1]), und dann mufs diese Operation auch sehr geschwind gemacht werden, weil in ganz kurzer Zeit die Einwirkung der Luft eine Zersetzung hervorbringt, ohne Zweifel wegen Verdampfens der kleinen Portion überschüssiger Säure. Am besten trocknet man das Chlorür in gelinder Wärme, z. B. im Sonnenschein, oder in einem Trockenofen von etwa + 30° bis 40°, wo nach ein wenig Umrühren die Krystalle sehr geschwind vollkommen trocken werden. Das Aufbewahren dieser Verbindung ist, wenn man sie nicht absolut vor der Luft schützen kann, etwas schwer. Doch scheint es, dafs wenn dieselbe aus einer etwas sauren Auflösung angeschossen ist, die Krystalle nachher in gelinder Wärme schleunigst getrocknet werden, endlich und besonders alle Feuchtigkeit, d. h. die Gegenwart der Mutterlösung vollständig vermieden wird, man dieses Chlorür in wohl verschlossenen Gefäfsen auch ziemlich gut aufbewahren kann. Ich habe es am besten gefunden, die Krystalle ein wenig fatesciren zu lassen (welches schon in einer Temperatur von 50° geschieht), oder noch lieber die gut getrockneten Krystalle mit einer kleinen verwitterten Portion derselben in dem Gefäfse zu mischen. Durch diesen verwitterten Theil ist dann das Uebrige geschützt und hält sich sehr gut.

Das Chlorür, auf die eben beschriebene Art berei-

1) Das Eisenchlorür ist nämlich etwas weniger zerfliefsbar als das Kalicarbonat, der Unterschied ist aber unbedeutend.

tet, zeichnet sich aus durch eine schöne lichtblaue Farbe, noch weniger in's Grüne ziehend, als beim schwefelsauren Salze. Sobald es aber der Luft ausgesetzt ist, wird es sehr bald grasgrün, durch eine Zersetzung und dabei erfolgende gelblichbraune Trübung, die jedoch nur oberflächlich ist. Nimmt man nämlich einen grünen Krystall und wischt ihn mit feuchtem Löschpapier ab, so kommt die schöne blaue Farbe wieder zum Vorschein. — Die Krystallisation ist eine schiefe rhombische Säule, welche die Grundform zu seyn scheint; am meisten bildet sie aber eine sechsseitige Säule (ganz analog mit Haüy's *Amphibole bisunitaire*), öfters ganz flach, so dafs sie tafelartig erscheint. — In einer durch Schwefelsäure getrockneten Luft verwittern die Krystalle geschwind, und bedecken sich mit einem weifsen Pulver.

Da der Wassergehalt des krystallisirten Eisenchlorürs, so viel mir bekannt, nicht durch Analyse bestimmt worden ist, so habe ich eine Untersuchung derselben gemacht. Eine Portion Chlorürkrystalle, an Gewicht 2,172 Grmm., wurde in Wasser aufgelöst, mit etwas Salzsäure und Salpetersäure gemischt und bis zu beendigter Entwickelung des Stickstoffsoxyds in einem Kolben erwärmt. Aus der Auflösung, nachdem sie kalt geworden, wurde mit Ammoniak Eisenoxyd niedergeschlagen, gut ausgewaschen, getrocknet und vorsichtig geglüht, so dafs es gar nicht vom Magnete angezogen wurde. Das Gewicht des Oxydes war 0,867 Grmm., welches 0,601 Grmm. metallischem Eisen und 1,389 Grmm. Chlorür entspricht. Die Zusammensetzung und die chemische Formel dieser Verbindung ist also folgende:

		auf 100 Theilen.		
		Gefunden.	Berechnet.	
Eisenchlorür	1,389	63,95 [1])	63,38	$\mathrm{Fe\,Cl} + 4\dot{H}$.
Wasser	0,783	36,05	36,59	

1) Der kleine Ueberschufs von Eisen läfst sich daraus erklären, dafs die Krystalle, die zu der Analyse genommen wurden, ein

Aus dem Angeführten werden also folgende Bemerkungen sich als Resultate ergeben:

1) Kann ein vollkommen oxydfreies schwefelsaures Eisenoxydulsalz leicht hervorgebracht werden, wenn man die durch Kochen neutral gemachte Auflösung vor dem Krystallisiren ein wenig sauer macht.

2) Bleibt das auf beschriebene Art erhaltene Salz an einer Luft, die mittelmäfsig trocken, oder auch feucht ist, unverändert; in einer trockenen Luft, ebenso in einer Wärme von 40° C., verwittert es aber sehr geschwind, und wird dabei mit der Zeit immer mehr und mehr zersetzt.

3) Ist die Farbe des reinen Salzes mehr blau als grün, und die grüne Farbe des Vitriols entsteht nur durch eine oberflächliche Zersetzung und gelbliche Trübung des aus einer vollkommen neutralen Auflösung angeschossenen Salzes. Das Salz an sich hat keine saure Reaction; diese rührt nur von der Zersetzung des Salzes und der Bildung von Oxydsalze her.

4) Sind von dem im Handel vorkommenden Vitriol drei Varietäten zu unterscheiden, von denen die grünlichblaue aus einer vom Oxyde freien sauern Auflösung, die schmutziggrüne aus einer neutralen und vom Oxyde freien, und die smaragdgrüne aus einer mit Oxydsalze stark geschwängerten Soole angeschossen ist.

5) Kann man das Eisenchlorür vollkommen rein bereiten und wohl aufbewahren, wenn man die neutrale Auflösung mit ein wenig Salzsäure sauer macht, die Krystalle in einer Temperatur von + 30° bis 40° geschwind trocknet, und sie nachher mit ein wenig verwittertem Chlorür gemischt in verschlossene Gefäfse bringt. — Das reine Chlorür hat eine schöne lichtblaue, kaum merkbar ins Grüne ziehende Farbe, die auch durch eine ober-

wenig zersetzt waren. Diese Analyse wurde nämlich vorgenommen, ehe ich die Methode gefunden hatte, diese Verbindung zweckmäfsig zu bereiten.

flächliche Zersetzung grün wird. — Die Krystalle halten sich ohne Zerfließsung in einer Luft, wo das Sulphat verwittert, wo dies aber sich gut erhält, fängt das Chlorür an zu zerfließsen. In einer Wärme von 50° und in einer von Schwefelsäure getrockneten Luft verwittert das Chlorür zu einem weißsen Pulver.

6) Ist die Krystallisation des wasserhaltigen Eisenchlorürs eine schiefe rhombische Säule, als Grundform, und seine chemische Constitution 1 Atom Eisenchlorür mit 4 Atom Wasser.

XXI. *Ueber die gekrümmten Flächen der durchsichtigen Theile des Auges; von C. Krause, Professor in Hannover.*

Bei der Betrachtung des menschlichen Auges und der aus seinem Baue abgeleiteten Folgerungen, halten die Physiker sich gemeiniglich an die von Petit angegebenen Abstände und Dimensionsverhältnisse der strahlenbrechenden Theile, deren Berichtigung neuerlich von Hrn. G. R. Treviranus versucht ist. Es erfordern diese Verhältnisse noch eine fortgesetzte genauere Betrachtung; indessen wird man vielleicht die Notiz nicht ungern hier sehen, daſs ich, bei einer sorgfältigen mikrometrischen Untersuchung mehrere von den Angaben meiner Vorgänger, sehr abweichende Resultate erhalten habe. Man nimmt gewöhnlich die Krümmungen der strahlenbrechenden Theile des Auges als sphärisch an; durch Messung mehrer Abscissen auf der Sehne der Hornhaut, dem Durchmesser der Linse, der hinteren Hälfte der Augenaxe und dem Durchmesser der hinteren Wölbung des Augapfels, und der zugehörigen Ordinaten [1]), habe ich

1) Siehe die Fig. 1. Taf. II., in welcher die punktirten Linien die mit großer Schärfe gemessenen Coordinaten bezeichnen.

aber ermittelt, dafs die meisten dieser Krümmungen Curven einer höheren Ordnung sind. Nur die vordere Fläche der Linse ist elliptisch, die hintere Fläche der Linse aber parabolisch; die hintere Wölbung des Augapfels (hintere Fläche des Glaskörpers und die dieser genau anliegende Wölbung der Retina) bildet ein Ellipsoid. Alles dieses habe ich bis jetzt (October 1833) an zwölf Augen gefunden, und schon früher von zweien derselben alles Detail, mit einigen anderen Bemerkungen über den Bau und die Dimensionen des menschlichen Auges, in Meckel's Archiv für Anat. u. Physiol., Bd. VI. 1832, bekannt gemacht, auch Abbildungen und Angabe der Untersuchungsmethode beigefügt, worauf ich hier verweisen mufs. Nur von einem der ausgemessenen Augen setze ich hier die wichtigeren Verhältnisse her:

Hornhaut.

Dicke am Rande	0''',5	Par. M.
- in der Mitte	0 ,4	- -
Radius ihrer vorderen Fläche	4 ,3534	- -
Der gröfste Bogen ihrer Vorderfläche enthält	63° 48' 2''	- -
Parameter der hinteren Fläche	6''',1443	- -

Linse.

Durchmesser	4''',1	Par. M.
Axe	2 ,0	- -
Halbe grofse Axe der Vorderfläche	2 ,0517	- -
Halbe kleine Axe der Vorderfläche	0 ,9542	- -
Entfernung der vorderen Fläche von der hinteren Fläche der Hornhaut in der Augenaxe	1 ,2	- -

[Wir werden diese Figur, die nicht gerade unumgänglich zum Verständnifs des Textes ist, mit der nächsten Kupfertafel nachliefern. *P.*]

ntfernung der hinteren Fläche von der Retina in der Augenaxe	6''',65 Par. M.

Hintere Fläche des Glaskörpers.

rofse Axe (welche nicht im Querdurchmesser, sondern im gröfseren Diagonaldurchmesser des Augapfels liegt)	10''',2486 Par. M.
leine Axe (ein Theil der Augenaxe)	8 ,9048 - -
enkrechte Axe (im senkrechten Durchmesser d. Augapfels	9 ,7041 - -

XXII. *Abdampfungen durch heiſse Luft.*

r. Brame-Chevallier hat vor Kurzem der Pari- Akademie die Beschreibung eines neuen Abdampfap- ıtes eingesandt, der zwar zunächst nur zu technischen ecken, nämlich zu Abdampfungen in Zuckerfabriken, nnereien u .s. w., bestimmt ist, der aber doch, wegen ihm zum Grunde liegenden Princips, auch von rein senschaftlichem Interesse ist. In diesem Apparate wird ächst durch Dampf eine Pumpe getrieben, welche Cy- er in Bewegung setzt. Dadurch wird die Luft, welche liesen Cylindern enthalten ist, in Behälter getrieben, sie durch Dampf bis zu einem zweckmäſsigen Grad ärmt wird. Die heiſse Luft tritt zwischen einem dop- en Boden, von denen der obere durchlöchert ist, in Abdampfkessel, und streicht sehr fein zertheilt durch abzudampfende Flüssigkeit. Die Kraft, mit welcher heiſse Luft durch die Flüssigkeit dringt, bewirkt eine ländige Verschiebung der Theilchen dieser, und ver- ıſst dadurch ein so beträchtliches Aufwallen, daſs die

Abdampfung, selbst bei 45° R., mit einer erstaunlichen Schnelligkeit vor sich geht. Die Vortheile dieses Apparats sind nach seinem Erfinder folgende: 1) die Stoffe erleiden keine Veränderung durch die Wärme, und bei Anwendung auf Zuckerraffinerie erhält man nur 6 bis 8 Procent Melasse; 2) das Abdampfen geschieht schneller, kostet weniger Brennmaterial und Arbeitslohn; 3) die Producte sind von besserer Beschaffenheit; 4) der an sich schon einfache Apparat kann, ohne weitere Kosten für die Abdampfung, zu Trocken-Oefen und -Kammern angewandt werden. (*L'Institut No.* 29. *p.* 242.)

XXIII. *Dichtigkeitsmaximum bei Salzlösungen.*

Ueber diesen Gegenstand hat Hr. Despretz im Jahre 1832 eine Untersuchung vorgenommen, als deren Hauptresultate er folgende zwei angiebt: 1) der Gefrierpunkt ist bei reinem Wasser, Meerwasser und Salzlösungen veränderlich. Die Schwankung ist ganz beträchtlich, und verschwindet nicht durch Erschütterung; sie findet sich auch beim Schwefel, Phosphor, Zinn und wahrscheinlich bei allen erstarrenden Körpern; 2) Meerwasser und Salzlösungen haben, wie das reine Wasser, ein Dichtigkeitsmaximum, nur liegt es tiefer, als bei letzterem. (*J. de chim. med.* 1832. *p.* 625.) — Neuerdings hat er noch Folgendes hinzugefügt: das Dichtigkeitsmaximum liegt desto tiefer, je tiefer der Gefrierpunkt liegt. So hat eine Kochsalzlösung, deren Gefrierpunkt bei — 4°,3 C. liegt, ihr Dichtigkeitsmaximum bei — 16°,5 C., also 12 Grade unter ihrem Gefrierpunkt. (*L'Institut. No.* 45. *p.* 209.) Hr. D. verspricht hierüber eine ausführliche Untersuchung, wodurch er dann hoffentlich die Bedenken heben wird, welche obige Resultate zum Theil einflöfsen müssen. Man vergleiche mit ihnen die von A. Erman in diesen Annalen, Bd. XII., 477.

1834. ANNALEN №. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

XXIV. *Ueber die täglichen Veränderungen der magnetischen Abweichung in Freiberg;* *von H. W. Dove.*

Gleichzeitige, durch einen längern Zeitraum in der Art fortgesetzte Beobachtungen, wie sie durch Hrn. v. Humboldt in Freiberg, Berlin, Petersburg, Kasan und Nicolajef angeregt worden sind, können einerseits dazu dienen, die Gesetze der Veränderungen innerhalb der täglichen Periode an verschiedenen Orten festzustellen, und dadurch den Einfluſs der geographischen Lage auf sie zu ermitteln, andrerseits, wenn Störungen den regelmäſsigen Gang unterbrechen, uns darüber aufklären, wo diese am mächtigsten wirkten; ob sie einseitig an gewissen Orten sich zeigten, an andere nicht; oder ob ſie als Resultate der Gesammtwirkung des ganzen Erdkörpers anzusehen seyen.

In dem im 19. Bande S. 357 dies. Ann. befindlichen Berichte über diese Beobachtungen, konnte nur der zweite Gesichtspunkt vorzugsweise geltend gemacht werden, da Beobachtungen an vielen Orten gleichzeitig angestellt, an keinem aber lange fortgesetzt waren. Jetzt werden wir uns hingegen hauptsächlich auf den ersten beschränken müssen, da die Beobachtungen durch die allmäliche Ausbreitung der Cholera über Europa selbst mannigfach gestört, der anregende Austausch lange Zeit durch diese allgemeine Hemmung unterbrochen wurde, so daſs uns jetzt nur zwei bis jetzt fortgesetzte Beobachtungsjournale: das von Freiberg und von Berlin zur Vergleichung vorliegen.

Die Beobachtungen in Freiberg verdanken wir der unermüdeten Ausdauer des Hrn. Prof. Reich, welchen

in den Jahren 1830, 1831, 1832, die wir hier vorzugsweise berücksichtigen, aufser den früher schon genannten Beobachtern, die HH. Hoffmann, Neuendorff, Buchwald, Hülsse, Heine, Braunsdorff, Krämer, Lippmann, Albrecht und Felgner unterstützt haben. Die Berliner Beobachtungen sind von den Professoren Encke und Poggendorff, dem Dr. Riefs und von mir angestellt worden.

Seit dem Jahre 1830 ist die Nadel nicht, wie früher, alle Viertelstunden, sondern alle 20 Minuten abgelesen worden; in Berlin nur alle Stunden. Die Beobachtungstage waren:

20	und	21 März	von 4 Uhr des ersten Tages bis Mitternacht des zweiten.
4	-	5 Mai	
21	-	22 Juni	
6	-	7 Aug.	
23	-	24 Sept.	
5	-	6 Nov.	
21	-	22 Dec.	

Von diesen Tagen ist in Freiberg nur der 6te und 7te August 1831 ausgefallen, in Berlin der 4te und 5te Mai 1830 wegen Mangel eines Instruments, aufserdem die Beobachtungen im September und November 1831 und die vom November 1832.

In einem der folgenden Hefte werde ich die Berliner und Freiberger gleichzeitigen Beobachtungen mit einander und mit denen vergleichen, welche Hr. Uylenbroek vom Juni 1831 bis Juni 1832 in Leyden angestellt hat, zugleich die berücksichtigen, welche bis zum August 1831 aus Rufsland eingegangen sind. In dieser Anzeige beabsichtige ich nur, den Einflufs der Jahreszeiten, wie er sich aus den Beobachtungen eines Ortes ergiebt, darzulegen.

Die nachfolgende Tabelle enthält die aus den directen Ablesungen des Instruments berechneten Mittel der Jahre 1830, 1831, 1832. Die an den Aequinoctien

und Solstitien angestellten Beobachtungen sind in der beigefügten Tafel graphisch dargestellt. Der magnetische Meridian, d. h. das Mittel aus den 72 täglichen Ablesungen ist durch eine stärkere Linie angegeben, und zwar bedeutet ein Erheben der Curve über dieselbe ein Befinden des nach Norden weisenden Endes der Nadel auf der Westseite des Meridians, ein Herabsinken unter dieselbe ein Befinden auf der Ostseite. Die Curven sind also auf dieselbe Weise gezeichnet, wie die dem ersten Bericht beigefügten. Der Abstand der Linien beträgt $0^{mm},05$ der Skale, der Werth eines Millimeter ist aber für die Freiberger Beobachtungen 875",3.

Taf. I.

	März.	Mai.	Juni.	Aug.	Sept.	Nov.	Dec.
12 h.	18,845	18,696	18,825	18,430	18,845	18,832	18,714
	18,810	18,753	18,957	18,395	18,895	18,730	18,730
	18,940	18,763	18,652	18,410	18,720	18,947	18,627
M. 1.	18,990	18,662	18,663	18,405	18,700	18,917	18,683
	18,870	18,750	18,705	18,405	18,827	18,910	18,727
	18,793	18,643	18,887	18,405	18,917	18,892	18,927
2.	18,907	18,580	18,800	18,410	18,873	18,893	18,952
	18,978	18,580	18,762	18,405	18,803	18.945	18,913
	18,967	18,693	18,675	18,463	18,813	18,923	18,817
3.	18,805	18,743	18,668	18,510	18,835	18,893	18,807
	18,802	18,807	18,667	18,460	18,817	18,863	18,897
	18,833	18,917	18,628	18,415	18,810	18,885	18,900
4.	18,822	18,844	18,690	18,355	18,805	19,018	18,842
	18,866	18,858	18,647	18,318	18,885	19,012	18,835
	18,859	18,844	18,653	18,275	18,958	18,893	18,856
5.	18,796	18,814	18,656	18,238	18,959	18,993	18,822
	18,766	18,765	18,666	18,243	18,963	19,019	18,866
	18,730	18,704	18,663	18,233	18,926	19,018	18,833
6.	18,718	18,684	18,623	18,225	18.887	19,010	18,843
	18,728	18,706	18,620	18,243	18,857	19,035	18,880
	18,739	18,719	18,585	18,228	18,947	19,020	18,852
7.	18,704	18,693	18,565	18,219	18,903	19,024	18,873
	18,673	18,689	18,554	18,269	18,826	18,988	18,905
	18,623	18,666	18,567	18,263	18,835	18,953	18,947
8.	18,589	18,671	18,613	18,303	18,914	18,976	18,921
	18,575	18,663	18,654	18,333	18,854	18,936	18,946

Taf. I.

	März.	Mai.	Juni.	Aug.	Sept.	Nov.	Dec.
M. 8 h.	18,592	18,717	18,666	18,374	18,850	18,960	18,947
9.	18,603	18,767	18,709	18,436	18,834	18,961	18,966
	18,645	18,837	18,770	18,511	18,933	19,036	18,950
	18,685	18,912	18,876	18,575	19,028	18,986	18,984
10.	18,757	18,979	18,944	18,631	19,055	19,040	19,080
	18,813	19,093	19,060	18,689	19,102	19,156	19,094
	18,892	19,148	19,134	18,747	19,168	19,183	19,124
11.	18,993	19,220	19,182	18,807	19,263	19,279	19,126
	19,075	19,287	19,224	18,855	19,354	19,323	19,097
	19,121	19,357	19,303	18,891	19,440	19,301	19,106
12.	19,199	19,395	19,343	18,952	19,475	19,347	19,109
	19,239	19,445	19,381	19,012	19,533	19,413	19,073
	19,264	19,477	19,397	19,042	19,608	19,459	19,105
A. 1.	19,298	19,535	19,430	19,061	19,614	19,470	19,117
	19,348	19,538	19,439	19,071	19,540	19,530	19,073
	19,325	19,532	19,450	19,047	19,490	19,531	19,017
2.	19,314	19,489	19,416	19,024	19,523	19,525	19,016
	19,260	19,493	19,391	18,980	19,583	19,516	19,015
	19,231	19,465	19,368	18,942	19,558	19,487	18,999
3.	19,169	19,425	19,364	18,860	19,448	19,137	19,038
	19,155	19,397	19,359	18,807	19,401	19,199	19,004
	19,117	19,377	19,332	18,741	19,360	19,169	19,012
4.	19,097	19,346	19,265	18,700	19,328	19,133	19,019
	19,051	19,305	19,217	18,632	19,190	19,113	18,902
	19,007	19,260	19,167	18,590	19,140	19,071	18,862
5.	18,974	19,223	19,143	18,562	18,990	19,082	18,885
	18,947	19,150	19,120	18,527	18,878	19,102	18,745
	18,928	19,111	19,083	18,510	19,049	19,045	18,913
6.	18,920	19,078	19,060	18,500	19,018	19,106	18,952
	18,923	19,050	19,080	18,517	19,033	19,174	18,833
	18,932	19,040	19,057	18,512	19,045	18,872	18,505
7.	18,943	19,040	18,931	18,517	18,874	18,883	18,842
	18,927	19,022	18,958	18,535	18,922	18,878	18,833
	18,885	19,008	18,907	18,547	18,955	18,884	18,900
8.	18,872	18,935	18,965	18,535	18,793	18,882	18,798
	18,876	18,880	18,843	18,485	18,705	18,938	18,587
	18,825	18,833	18,853	18,500	18,827	18,926	18,603
9.	18,843	18,830	18,883	18,485	18,738	18,954	18,500
	18,783	18,777	18,858	18,420	18,744	18,904	18,623
	18,645	18,796	18,800	18,482	18,789	18,894	18,545

Taf. I.

	März.	Mai.	Juni.	Aug.	Sept.	Nov.	Dec.
A. 10$^{h.}$	18,777	18,812	18,847	18,458	18,790	18,880	18,588
	18,801	18,837	18,863	18,465	18,808	18,928	18,608
	18,767	18,830	18,902	18,493	18,824	18,834	18,538
11.	18,777	18,792	18,847	18,468	18,800	18,821	18,532
	18,763	18,717	18,795	18,462	18,790	18,779	18,543
	18,805	18,703	18,828	18,439	18,859	18,794	18,537

Die Lage des Mittels in den Morgenstunden ist folgende:

März = 18^{mm},902 um 10$^{h.}$ 42′
Mai = 18 ,974 - 9 58
Juni = 18 ,937 - 9 38
Aug. = 18 ,545 - 9 31
Sept. = 19 ,020 - 9 38
Nov. = 19 ,047 - 10 1
Dec. = 18 ,863 zwischen 1 u. 7$^{h.}$

um ihn oscillirend.

Es geht daraus entschieden hervor, dafs, abgesehen von den noch nicht gehörig eliminirten Störungen im December, die Nadel vom Winter zum Sommer hin immer früher durch den Meridian hindurchgeht. Genauer noch könnte die Lage des Mittels und der Extreme bestimmt werden, wenn man aus den 72 gleich weitabstehenden Beobachtungen die Constanten für die bei meteorologischen Veränderungen so häufig angewendete Formel, $y = a + a_{\prime} \sin (x + \alpha_{\prime}) + a_{\prime\prime} \sin (2x + \alpha_{\prime\prime}) + \ldots$ berechnete. Es scheint mir aber passender, diefs erst dann zu thun, wenn, bei länger fortgesetzten Beobachtungen, die erhaltenen Ablesungen eine gröfsere Sicherheit erhalten haben.

Schon bei der ersten Zusammenstellung der Beobachtungen fanden wir, dafs der Durchgang der Nadel durch den Meridian in den Morgenstunden mehr an eine bestimmte Stunde gebunden ist, als Nachmittags. Diefs bestätigt sich jetzt von Neuem. Während die passendste

Zeit, die absolute Declination zu bestimmen, $9\frac{1}{2}$ Uhr im Sommer, im Winter 10 Uhr, seyn möchte, im Allgemeinen also $9\frac{3}{4}$ Uhr, finden wir den zweiten Durchgang durch den magnetischen Meridian ungefähr wie folgt:

März	Abends	7 h.	40′
Mai	-	8	
Juni	-	7	
Aug.	-	5	20
Sept.	-	5	
Nov.	-	5	40
Dec.	-	4	40

Um die Bewegungen der Nadel in Beziehung auf den Meridian übersichtlicher zu machen, habe ich in der folgenden Tafel sämmtliche Beobachtungen auf Bogen in Beziehung auf den magnetischen Meridian reducirt, so dafs die mit + bezeichneten Zahlen den Winkel bedeuten, welchen die Nadel zu der Zeit, wo ihr Nordende auf der Westseite desselben sich befindet, mit ihm macht, die mit — bezeichneten Zahlen hingegen ein Befinden des Nordendes der Nadel auf der Ostseite. In den beigefügten graphischen Darstellungen bezeichnet also + die positiven Ordinaten, — die negativen.

Taf. II.

	März.	Mai.	Juni.	Aug.	Sept.	Nov.	Dec.
Morgens 4.	—1′ 9″,6	—1′ 53″,1	—3′ 35″	—2′ 45″,4	—3 7″,1	—0′ 25″,2	—0′ 18″,3
	—0 31 ,3	—1 41	—4 12 ,4	—3 17 ,6	—1 57 ,5	—0 25 ,2	—0 24 ,4
	—0 37 ,4	—1 53 ,1	—4 7 ,2	—3 55	—0 54	—0 55 ,7	—0 6 ,1
- 5.	—1 32 ,3	—2 19 ,3	—4 4 ,6	—4 27 ,2	—0 53 ,1	—0 47	—0 35 ,7
	—1 58 ,4	—3 1 ,9	—3 55 ,9	—4 22 ,8	—0 49 ,6	—0 24 ,4	+0 2 ,6
	—2 29 ,7	—3 55	—3 58 ,5	—4 31 ,5	—1 21 ,8	—0 25 ,2	—0 26 ,1
- 6.	—2 40 ,1	—4 12 ,4	—4 33 ,3	—4 40 ,2	—1 55 ,8	—0 32 ,2	—0 17 ,4
	—2 31 ,4	—3 53 ,2	—4 35 ,9	—4 22 ,8	—2 21 ,9	—0 10 ,4	—0 14 ,8
	—2 21 ,9	—3 41 ,9	—5 6 ,3	—4 35 ,9	—1 3 ,5	—0 23 ,5	+0 9 ,6
- 7.	—2 52 ,3	—4 4 ,6	—5 23 ,8	—4 43 ,7	—1 41 ,8	—0 20	—0 8 ,7
	—3 19 ,3	—4 8	—5 33 ,3	—4 0 ,2	—2 48 ,8	—0 51 ,3	+0 36 ,6
	—4 2 ,8	—4 28 ,1	—5 22	—4 5 ,4	—2 40 ,9	—1 21 ,8	+1 13 ,1
- 8.	—4 32 ,4	—4 23 ,7	—4 42	—3 30 ,6	—1 32 ,3	—1 1 ,8	+0 50 ,5
	—4 44 ,6	—4 30 ,7	—4 6 ,3	—3 4 ,5	—2 24 ,5	—1 36 ,6	+1 12 ,2
	—4 29 ,8	—3 43 ,7	—3 55 ,9	—2 28 ,8	—2 28	—1 15 ,7	+1 13 ,1
- 9.	—4 20 ,2	—3 0 ,2	—3 18 ,4	—1 34 ,9	—2 24 ,5	—1 9 ,6	+1 29 ,6
	—3 43 ,7	—1 59 ,2	—2 25 ,3	—0 29 ,6	—1 15 ,7	—0 9 ,6	+1 15 ,7
	—3 8 ,9	—0 54	—0 53 ,1	+0 26 ,1	+0 7	—0 53 ,1	+1 45 ,3
- 10.	—2 6 ,2	+0 4 ,4	+0 6 ,1	+1 14 ,8	+0 30 ,5	—0 6 ,1	+3 8 ,9
	—1 17 ,5	+1 43 ,6	+1 47 ,1	+2 5 ,3	+1 11 ,4	+1 34 ,9	+3 21 ,1
	—0 8 ,7	+2 31 ,4	+2 51 ,5	+2 55 ,8	+2 8 ,8	+1 58 ,4	+3 47 ,2

Taf. II.

	März.	Mai.	Juni.	Aug.	Sept.	Nov.	Dec.
Morgens 11.	+1' 19",2	+3' 34",1	+3' 33",2	+3' 48"	+3' 31",5	+3' 22"	+3' 48",9
	+2 30 ,6	+5 32 ,4	+4 9 ,8	+4 29 ,8	+4 50 ,7	+4 0 ,2	+3 23 ,7
	+3 10 ,6	+5 33 ,3	+5 18 ,5	+5 1 ,1	+6 5 ,5	+3 41 ,1	+3 31 ,5
Mittag 12.	+4 18 ,5	+6 6 ,4	+5 53 ,3	+5 54 ,2	+6 36	+4 21 ,1	+3 34 ,1
	+4 53 ,3	+6 49 ,9	+6 26 ,4	+6 46 ,4	+7 26 ,5	+5 18 ,5	+3 2 ,8
	+5 15	+7 17 ,8	+6 40 ,3	+7 12 ,5	+8 31 ,7	+5 58 ,6	+3 30 ,6
- 1.	+5 44 ,6	+8 8 ,3	+7 9 ,1	+7 29 ,1	+8 37	+6 8 ,1	+3 41 ,1
	+6 28 ,2	+8 10 ,9	+7 16 ,9	+7 37 ,8	+7 32 ,6	+7 0 ,4	+3 28
	+6 8 ,1	+8 5 ,6	+7 26 ,5	+7 16 ,9	+6 49	+7 1 ,2	+2 14
- 2.	+5 58 ,6	+7 28 ,2	+6 56 ,9	+6 56 ,9	+7 17 ,8	+6 56	+2 13 ,1
	+5 11 ,6	+7 31 ,7	+6 35 ,1	+6 18 ,6	+8 10	+6 48 ,2	+2 12 ,3
	+4 46 ,3	+7 7 ,3	+6 15 ,1	+5 45 ,5	+7 48 ,2	+6 22 ,9	+1 58 ,4
- 3.	+3 52 ,4	+6 32 ,5	+6 11 ,6	+4 34 ,1	+6 12 ,5	+1 18 ,3	+2 32 ,3
	+3 40 ,2	+6 8 ,1	+6 7 ,3	+3 48	+5 31 ,6	+2 12 ,3	+2 5 ,3
	+3 7 ,1	+5 50 ,7	+5 43 ,8	+2 50 ,6	+4 55 ,9	+1 46 ,2	+2 9 ,7
- 4.	+2 49 ,7	+5 23 ,8	+4 45 ,5	+2 14 ,9	+4 28 ,1	+1 14 ,8	+2 15 ,8
	+2 9 ,7	+4 48 ,1	+4 3 ,7	+1 15 ,7	+2 28	+0 57 ,4	+0 33 ,9
	+1 31 ,4	+4 8 ,9	+3 20 ,2	+0 39 ,2	+1 44 ,4	+0 20 ,9	+0 0 ,9
- 5.	+1 2 ,7	+3 36 ,7	+2 59 ,3	+0 14 ,8	—0 26 ,1	+0 30 ,5	+0 19 ,2
	+0 39 ,2	+2 33 ,2	+2 39 ,3	—0 15 ,7	—2 3 ,6	+0 47 ,9	—1 42 ,7
	+0 22 ,6	+1 59 ,2	+2 7 ,1	—0 30 ,5	+0 25 ,2	—0 1 ,7	+0 43 ,5

Taf. II.

	März.	Mai.	Juni.	Aug.	Sept.	Nov.	Dec.
Mittag 6.	+0′ 15″,7	+1′ 30″,5	+1′ 47″,1	—0′ 39″,2	—0′ 1″,7	+0′ 51″,3	+1′ 17″,5
	+0 18 ,3	+1 6 ,2	+2 4 ,5	—0 24 ,4	+0 11 ,3	+1 50 ,5	—0 26 ,1
	+0 26 ,1	+ 57 ,4	+1 44 ,4	—0 28 ,7	+0 21 ,8	—2 32 ,2	—5 11 ,6
- 7.	+0 35 ,7	+ 57 ,4	—0 5 ,2	—0 24 ,4	—2 7 ,1	—2 22 ,7	—0 18 ,3
	+0 21 ,8	+ 41 ,8	+0 18 ,3	— 8 ,7	—1 25 ,3	—2 27 ,1	—0 26 ,1
	—0 14 ,8	+ 29 ,6	+0 26 ,1	+0 1 ,7	—0 56 ,6	—2 21 ,9	+0 32 ,2
- 8.	—0 26 ,1	— 31 ,3	+0 24 ,4	—0 8 ,7	—3 17 ,6	—2 23 ,6	—0 56 ,6
	—0 22 ,6	—1 21 ,8	—1 21 ,8	+0 52 ,2	—4 34 ,1	—1 34 ,9	—4 0 ,2
	—1 7 ,0	—2 2 ,7	—1 13 ,1	—0 39 ,2	—2 48	—1 45 ,3	—3 46 ,3
- 9.	—0 51 ,3	—2 5 ,3	— 47	—0 52 ,2	—4 5 ,4	—1 20 ,9	—3 48 ,9
	—1 43 ,6	—2 51 ,5	—1 8 ,8	—1 48 ,8	—4 0 ,2	—2 4 ,5	—3 28 ,9
	—3 43 ,7	—2 34 ,9	—1 59 ,2	—0 54 ,8	—3 21 ,1	—2 13 ,1	—4 36 ,8
- 10.	—1 48 ,8	—2 21	—1 18 ,3	—1 15 ,7	—3 20 ,2	—2 25 ,3	—3 59 ,3
	—1 27 ,9	—1 59 ,2	—1 4 ,4	—1 9 ,6	—3 4 ,5	—1 43 ,6	—3 41 ,9
	—1 57 ,5	—2 5 ,3	— 30 ,5	—0 45 ,3	—2 50 ,6	—3 5 ,4	—4 42 ,9
- 11.	—1 48 ,8	—2 38 ,4	—1 18 ,3	—1 7 ,0	—3 11 ,5	—3 16 ,7	—4 48 ,1
	—2 1	—3 43 ,7	—2 3 ,6	—1 12 ,2	—3 20 ,2	—3 53 ,2	—4 38 ,5
	—1 24 ,4	—3 56 ,7	—1 37 ,5	—1 32 ,3	—2 20 ,1	—3 40 ,2	—4 43 ,7
Mitternacht 12.	—0 49 ,6	—4 1 ,9	—1 35 ,7	—1 40 ,1	—2 32 ,3	—3 7 ,1	—2 9 ,7
	—1 20 ,1	—3 12 ,3	+ 17 ,4	—2 10 ,6	—1 48 ,8	—4 35 ,9	—1 55 ,8
	+0 33 ,1	—3 12 ,3	—4 8	—1 57 ,5	—4 21 ,1	—1 27	—3 25 ,4

Taf. II.

		März.	Mai.	Juni.	Aug.	Sept.	Nov.	Dec.
Mitternacht	1.	+1′ 16″,6	—4′ 31″,5	—3′ 58″,5	—2′ 1″,8	—4′ 38″,5	—1′ 53″,1	—2′ 36″,7
		—0 27 ,9	—3 15	—3 22	—2 1 ,8	—2 48	—1 59 ,2	—1 58 ,4
		—1 34 ,9	—4 48 ,1	— 43 ,5	—2 1 ,8	—1 29 ,6	—2 14 ,9	+0 55 ,7
-	2.	+0 4 ,4	—5 42 ,9	—1 59 ,2	—1 57 ,2	—2 7 ,9	—2 14	+1 17 ,5
		+1 6 ,2	—5 42 ,9	—2 32 ,3	—2 2 ,8	—3 8 ,9	—1 28 ,8	+0 43 ,5
		+0 56 ,6	—4 4 ,6	—3 48	—1 11 ,4	—3 0 ,2	—1 47 ,9	—0 40
-	3.	—1 24 ,4	—3 21 ,1	—3 54 ,1	—0 30 ,5	—2 40 ,9	—2 14	—0 48 ,7
		—1 27	—2 25 ,3	—3 55	—1 14	—2 56 ,7	—2 40 ,1	+0 29 ,6
		—1 0 ,1	—0 49 ,6	—4 28 ,9	—1 53 ,1	—3 0 ,2	—2 21	+0 32 ,2

Die mittlere Oscillation, d. h. der Unterschied des östlichsten Standes Morgens und des westlichsten Standes Nachmittags, beträgt im:

März	= 11′	12″,8
Mai	= 12	41 ,6
Juni	= 12	58 ,8
Aug.	= 12	21 ,2
Sept.	= 11	25 ,8
Nov.	= 8	37 ,8
Dec.	= 3	49 ,8.

Die mittlere Oscillation aus März, Juni, September und December = 9′ 51″,8 würde also, wie fast alle Mittel, in den October fallen. Sehr deutlich zeigt sich die regelmäfsige Vergröfserung der Oscillation von den kälteren nach den wärmeren Monaten hin.

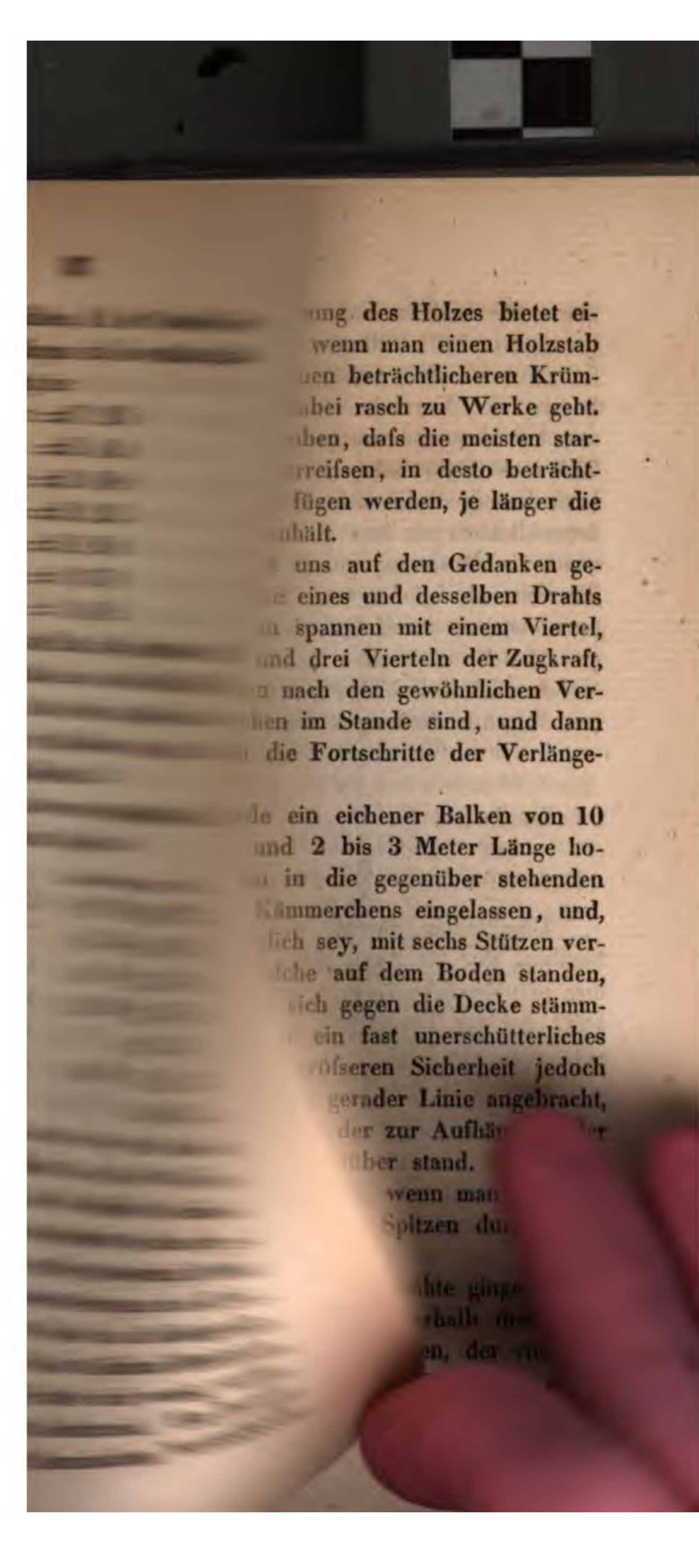
Die Entfernung der Extreme vom magnetischen Meridian und die Lage derselben ist folgende:

	Morgens	östlich.	Nachmittags	westlich.
März	8h. 20′	4′ 44″,6	1h. 20′	6′ 28″,2
Mai	8 20	4 30 ,7	1 20	8 10 ,9
Juni	7 20	5 33 ,3	1 40	7 26 ,5
Aug.	7	4 43 ,4	1 20	7 37 ,8
Sept.	7 20	2 48 ,8	1	8 37
Nov.	8 20	1 36 ,6	1 40	7 1 ,2
Dec.	7	8 ,7	1	3 41 ,1

Die Nadel entfernt sich also nie so weit auf der Ostseite vom magnetischen Meridian, als auf der Westseite. Aufserdem sieht man, dafs die östlichste Abweichung der Nadel weniger an eine bestimmte Stunde geknüpft ist, als die westlichste, welches nothwendig Statt finden mufs, wenn die Temperaturveränderungen des Erdkörpers innerhalb der täglichen Periode das Bedingende der Erscheinung sind, da die Zeit des täglichen Maximum der Wärme in der jährlichen Periode sich wenig verändert, die des Minimum hingegen bedeutend. Ein Zusammenhang der magnetischen und thermischen Veränderun-

Taf. II.

		März.	Mai.	Juni.	Aug.	Sept.	Nov.	Dec.
Mitternacht	1.	+1' 16",6	—4' 31",5	—3' 58",5	—2' 1",8	—4' 38",5	—1' 53",1	—2' 36",7
		—0 27 ,9	—3 15	—3 22	—2 1 ,8	—2 48	—1 59 ,2	—1 58 ,4
		—1 34 ,9	—4 48 ,1	— 43 ,5	—2 1 ,8	—1 29 ,6	—2 14 ,9	+0 55 ,7
-	2.	+0 4 ,4	—5 42 ,9	—1 59 ,2	—1 57 ,2	—2 7 ,9	—2 14	+1 17 ,5
		+1 6 ,2	—5 42 ,9	—2 32 ,3	—2 2 ,8	—3 8 ,9	—1 28 ,8	+0 43 ,5
		+0 56 ,6	—4 4 ,6	—3 48	—1 11 ,4	—3 0 ,2	—1 47 ,9	—0 40
-	3.	—1 24 ,4	—3 21 ,1	—3 54 ,1	—0 30 ,5	—2 40 ,9	—2 14	—0 48 ,7
		—1 27	—2 25 ,3	—3 55	—1 14	—2 56 ,7	—2 40 ,1	+0 29 ,6
		—1 0 ,1	—0 49 ,6	—4 28 ,9	—1 53 ,1	—3 0 ,2	—2 21	+0 32 ,2



ung des Holzes bietet ei-
wenn man einen Holzstab
en beträchtlicheren Krüm-
bei rasch zu Werke geht.
ben, dafs die meisten star-
reifsen, in desto beträcht-
fügen werden, je länger die
hält.
uns auf den Gedanken ge-
eines und desselben Drahts
spannen mit einem Viertel,
und drei Vierteln der Zugkraft,
nach den gewöhnlichen Ver-
hen im Stande sind, und dann
die Fortschritte der Verlänge-

de ein eichener Balken von 10
und 2 bis 3 Meter Länge ho-
in die gegenüber stehenden
Kämmerchens eingelassen, und,
lich sey, mit sechs Stützen ver-
lche auf dem Boden standen,
ich gegen die Decke stämm-
ein fast unerschütterliches
öfseren Sicherheit jedoch
gerader Linie angebracht,
der zur Aufhä
über stand.
wenn man
Spitzen du
hte ging
halb
en, der

gen spricht sich auch darin aus, dafs wenigstens in den Morgenstunden die Nadel zu der Zeit durch den magnetischen Meridian hindurchzugehen scheint, wo die Temperatur die mittlere des Tages ist.

Um die Zeit zu bestimmen, während welcher die Nadel auf der Ostseite des Meridians und auf der Westseite desselben sich befindet, vereinige ich alle Beobachtungen mit positiven, und alle mit negativen Zeichen, abgesehen davon, wie oft die Nadel diesseits und jenseits des Meridians schwankte.

Diefs giebt folgendes Resultat:

Das Nordende der Nadel befindet sich vom magnetischen Meridian

	westlich.	östlich.
März	10 St. 20 Min.	13 St. 40 Min.
Mai	10 -	14 -
Juni	10 -	14 -
Aug.	8 -	16 -
Sept.	8 - 20 Min.	15 - 40 Min.
Nov.	8 -	16 -
Dec.	13 -	11 -

Es bedarf noch einer gröfseren Anzahl von Beobachtungen, um die Lage und Gröfse der nächtlichen Schwankungen bestimmter zu entwickeln, als aus den bisherigen Beobachtungen möglich seyn würde.

XXV. *Ueber die fortschreitende Verlängerung eines Metalldrahts unter der Wirkung von Zugkräften; von Hrn. Vicat.*

Jedermann wird bemerkt haben, dafs eine Kugel von Harz (gekochtem Terpenthin, *poix-résine*) sich unter einem allmäligen Druck merklich abplattet, dagegen aber in Stücke zerspringt, so wie man sie auf einen harten

Körper fallen läfst. Die Biegung des Holzes bietet einen ähnlichen Fall dar, denn wenn man einen Holzstab langsam biegt, erhält man einen beträchtlicheren Krümmungspfeil, als wenn man dabei rasch zu Werke geht. Alles diefs läfst demnach glauben, dafs die meisten starren Körper sich, ohne zu zerreifsen, in desto beträchtlichere Gestaltveränderungen fügen werden, je länger die auf sie einwirkende Kraft anhält.

Diese Vermuthung hat uns auf den Gedanken gebracht, verschiedene Stücke eines und desselben Drahts von angelassenem Eisen zu spannen mit einem Viertel, einem Drittel, der Hälfte, und drei Vierteln der Zugkraft, welcher sie bei Versuchen nach den gewöhnlichen Verfahrungsarten zu widerstehen im Stande sind, und dann eine lange Zeit hindurch die Fortschritte der Verlängerung zu beobachten.

Zu dem Ende wurde ein eichener Balken von 10 Centimeter im Gevierte und 2 bis 3 Meter Länge horizontal mit seinen Enden in die gegenüber stehenden Mauern eines gewölbten Kämmerchens eingelassen, und, damit jede Biegung unmöglich sey, mit sechs Stützen versehen, drei von unten, welche auf dem Boden standen, und drei von oben, welche sich gegen die Decke stämmten. Auf diese Weise war ein fast unerschütterliches Gestelle vorgerichtet. Zur gröfseren Sicherheit jedoch wurden vier scharfe Spitzen in gerader Linie angebracht, und zwar so, dafs jede einem der zur Aufhängung der Drähte bestimmten Punkte gegenüber stand. Hierdurch zeigte sich die geringste Bewegung, wenn man von Zeit zu Zeit das Alignement der vier Spitzen durch einen ausgespannten Eisendraht prüfte.

Die zum Versuch genommenen Drähte gingen durch einen kleinen Balken (*poutrelle*), oberhalb dessen sie wohl befestigt waren. Ein kleiner Haken, der vier Meter unterhalb des Aufhängepunktes mit jedem dieser Drähte verknüpft war, diente zur Bewegung des Armes

eines sehr leichten Hebels, mittelst dessen eine Verlängerung von 0,01 Millimeter sichtbar gemacht wurde.

Am 12. Juli 1830, bei der Temperatur 21°,8 C., begann der Versuch. Die mit No. 1, 2, 3, 4 bezeichneten Drahtstücke wurden respective durch 10,7, 14,45, 21,5 und 32,35 Kilogramm gespannt (ihre volle Tragkraft betrug 43,25 Kilogramm.). Sie verlängerten sich augenblicklich um eine gewisse Gröfse, die indefs nicht weiter in Rechnung gezogen ward; allein von diesem Momente ab, brachte man die Fühlheber (*Leviers comparateurs*) an ihren Ort, und stellte den Ausgangspunkt eines jeden auf Null.

Am 12. Juli 1831, bei der Temperatur 22° C., las man folgende Stellungen des Fühlhebels ab.

	Sinus der Bogen, durchlaufen vom grofsen Arm.	kleinen Arm.
Drahtstück No. 1.	15mm,00	0mm,30
- - 2.	70 ,00	1 ,40
- - 3.	97 ,50	1 ,95
- - 4.	157 ,50	3 ,15.

Unmittelbar darauf wurden die Fühlhebel durch Senkung der als Axen dienenden Schneiden wieder in ihre ursprüngliche Lage gebracht, und dann am 11. Juli 1832, bei der Temperatur 21°,5, ihre Stellung abermals abgelesen, wie folgt.

Drahtstück No. 1.	0,00	0,00
- - 2.	67,00	1;35
- - 3.	107,00	2,14
- - 4.	149,00	2,98.

Auch nachdem die Fühlhebel zum dritten Male auf den Nullpunkt ihrer Lage zurückgebracht waren, fuhren sie fort, wie in den beiden vorhergehenden Jahren, eine progressive Verlängerung anzuzeigen. Allein am 15. April 1833 rifs der Draht No. 4. am Befestigungspunkt ab. Es mufs noch gesagt werden, dafs die Vorsicht getroffen war, jeden Draht mit einem austrocknenden Oel zu überziehen, um das Rosten zu verhindern. Der ab-

gerissene Faden war in seiner ganzen Länge unverletzt, mit Ausnahme des Punktes, wo er abriſs; hier hatte sich ein unbeachteter rother Punkt gebildet. Der Schwächung des Eisens an diesem Punkte ist der eben genannte Unfall zuzuschreiben. Wir können daher aus dem Angeführten nichts über die Gränze der Verlängerungen schlieſsen, sind aber doch im Stande, Folgendes als Thatsachen auszusprechen.

1) Angelassener Eisendraht, welcher durch ein Viertel seiner Tragkraft, wie man sie gewöhnlich bestimmt, gespannt und vor jeder zitternden Bewegung geschützt ist, verlängert sich in der Folge nicht merklich.

2) Derselbe Draht, unter gleichen Umständen durch ein Drittel seiner Tragkraft gespannt, verlängert sich innerhalb 33 Monate um $2^{mm},75$ auf das Meter; die augenblickliche Verlängerung in Folge der ersten Wirkung der Belastung nicht mitbegriffen.

3) Derselbe Draht, durch die Hälfte seiner Tragkraft gespannt, verlängert sich in derselben Zeit und unter denselben Umständen um $4^{mm},09$.

4) Derselbe Draht, durch drei Viertel seiner Tragkraft gespannt, verlängert sich während derselben Zeit und unter denselben Umständen um $6^{mm},13$.

Vergleicht man diese Zahlen, so sieht man, daſs vom Momente ab, wo die augenblickliche Wirkung der Belastung beendigt ist, die Geschwindigkeiten der nachfolgenden Verlängerungen sehr nahe den Zeiten proportional sind, und ferner, daſs die Gröſsen der Verlängerung für die Drähte, die durch mehr als ein Viertel ihrer Tragkraft gespannt werden, nach gleichen Zeiten beinahe den Spannungen proportional sind.

Besondere Versuche haben auch gezeigt, daſs der thermometrische Ausdehnungscoëfficient für freie, und für in verschiedenen Graden gespannte Drähte gleich ist.

Man sieht aus Allem diesen, daſs die Elasticität eines angelassenen Eisendrahts anfängt sich zu ändern un-

ter einer Spannung von einem Viertel bis Drittel seiner Tragkraft, diese auf die gewöhnliche Weise gemessen, so dafs eine Hängebrücke, deren Ketten durch mehr als ein Viertel ihrer Tragkraft gespannt sind, sich, besonders bei zitternden Bewegungen, von Jahr zu Jahr fortwährend senken wird, wahrscheinlich bis zu ihrem gänzlichen Einstürzen.

Das Maafs der Festigkeit der Materialien, wie man es durch die gewöhnlichen Versuche erhält, die nur einige Minuten oder Stunden dauern, ist also, wie ich schon in einer andern der Akademie vorgelegten Abhandlung gesagt habe, durchaus von der Dauer dieser Versuche abhängig. Das Maafs der absoluten Festigkeit, dessen Kenntnifs so wichtig ist, erfordert also, dafs die Versuche mehre Monate lang fortgesetzt werden, und dafs man während dieser Zeit mit sehr genauen Instrumenten beobachte, ob die Materialien den auf sie einwirkenden Kräften nachgeben. (*L'Institut*. No. 28. p. 238.).

XXVI. *Elektromagnetismus der Erzgänge.*

Die Erfahrungen des Hrn. Fox über die elektromagnetische Wirkung der Erzgänge (Annal. Bd. 22. S. 150.) sind neuerlich durch die HH. Th. Petherick und J. Bennetts bestätigt worden. Ersterer beobachtete sie in der Kupfergrube Connoree am Berge Cronebane in der irischen Grafschaft Wicklow, 25 Lachter unter der Oberfläche, an einem mit Kupfererz durchsetzten (wie es scheint horizontalen) Thonschiefergang von 8 Lachter Länge, mit dessen Enden die Drähte des in der Mitte stehenden Galvanometers verbunden waren. Die momentane Ablenkung der Nadel betrug 18° W. Letzterer beobachtete in der Grube Wheal Vyvyan bei Helston in Cornwall, ebenfalls an einem Kupfergange. Die Stellen, wo die Platten an den Enden des Galvanometerdrahts den Gang berührten, lagen in senkrechter Richtung 60 Fufs aus einander. Die untere Stelle war negativ gegen die obere, die momentane Ablenkung 15°. (*Phil. Mag.* 3 *Ser. T.* 3. *p.* 17 u. 18.)

1834. ANNALEN No. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

XXVII. *Einige Bemerkungen über die feinsten Nervenfasern; von C. Krause.*

Professor in Hannover.

Die vom Hrn. Prof. Ehrenberg im 3. Stück des 28. Bandes dieser Annalen mitgetheilten Untersuchungen über die Hirn- und Nervensubstanz weichen in mehreren Punkten von denen anderer Beobachter ab; und müssen, auch abgesehen von den daran geknüpften physiologischen An- und Aussichten, schon als neue Thatsachen, die Aufmerksamkeit in hohem Grade erregen. Durch eine theilweise Wiederholung der Beobachtungen jenes berühmten Forschers an den sogenannten Infusionsthierchen, von wahrer Hochachtung gegen die Leistungen desselben erfüllt, erlaube ich mir dennoch einen Zweifel an der Richtigkeit des Resultats seiner, an der Hirn- und Nervensubstanz angestellten, Untersuchungen zu äufsern. Seit mehreren Jahren bin ich unablässig bemüht gewesen, die mikroskopischen Charaktere der einfachen thierischen Substanzen, mit Hülfe der besten Instrumente (einfacher Linsen und Doublets von Pritchard und eines grofsen Compositums von Plöfsl) zu erforschen; und habe die Resultate dieser Bestrebungen im ersten Bande meines Handbuchs der menschlichen Anatomie in der Kürze dargelegt. Ich finde constant in der frischen Hirn- und Nervensubstanz Fibrillen, die theils leicht geschlängelt parallel laufen, theils einander schräg durchkreuzen und sich so in einander weben, dafs sie nur auf kürzeren Strecken verfolgt werden können; ersteres zeigt sich z. B. vorzüglich deutlich in den Longitudinalbündeln der Brücke, im Hirnstiel, im Stabkranz, in dünnen Nierenbündeln u. a.; letztere vorzüglich an der Gränze der weifsen und grauen

Substanz in den Hirnwindungen. Diese Fibrillen haben meistens einen Durchmesser von $\frac{1}{400}$ bis $\frac{1}{640}$ der Par. Linie, sind aber stellenweise angeschwollen, knotig, und erreichen hier eine Dicke von $\frac{1}{200}'''$. Sie bestehen aus einer dehnbaren, zähen, vollkommen durchsichtigen, in Wasser auflöslichen Substanz, uud aus sphärischen, weniger durchsichtigen, weifsen Nervenkügelchen oder Körnchen, die meistens einen Durchmesser von $\frac{1}{640}'''$ bis $\frac{1}{800}'''$ haben, zum Theil noch kleiner sind, zum Theil aber auch zu gröfseren rundlichen, oder länglich rundlichen, oder rundlich eckigen Klümpchen von höchstens $\frac{1}{260}'''$ Durchmesser verschmolzen sind. Die Nervenkügelchen werden von der zähen, durchsichtigen Substanz zusammengeklebt und zu Fibrillen vereinigt, und zwar so, dafs an mehreren Stellen die Kügelchen einer Fibrille einander berühren, ja selbst zu kurzen Cylindern zusammenfliefsen, an andern Stellen aber weiter von einander entfernt sind; nicht selten sind sie um das Achtfache ihres Durchmessers von einander getrennt, und der Zwischenraum zwischen ihnen nur von einem Streifen der zähen durchsichtigen Substanz gebildet. In den dünneren Fibrillen liegen die Kügelchen in einer Reihe, in den dikkeren finden zwei und mehrere neben einander Platz, ohne regelmäfsige Reihen zu bilden; die knotigen Stellen enthalten ein gröfseres, aus mehreren zusammengeflossenen Kügelchen gebildetes Klümpchen. Eine Perlenschnurform haben die feinen Fibrillen nicht, da ihre Kügelchen dünner sind, als das cylindrische Fädchen der zähen Substanz, welches die Kügelchen zusammenhält; nur an einzelnen Stellen ragt ein einzelnes Kügelchen am Umfange stärker hervor, und nur die gröfseren Klümpchen bilden merkliche Anschwellungen. Eine häutige Bekleidung ist an den einzelnen Fibrillen nicht sichtbar, obgleich ihr Umfang, bei durchscheinendem Lichte, unter dem Mikroskope als ein scharfer dunklerer Streifen erscheint (wie solches bei allen durchsichtigen soliden cy-

lindrischen Körpern der Fall ist), und welcher da, wo mehrere Nervenkügelchen sehr genau einander berühren, doppelt sich zeigt, den äufsersten Umfang der Fibrille und den Umfang der zusammenhängenden Kügelchen bezeichnend. Indessen werden mehrere solcher Fibrillen zugleich durch eine röhrenförmige Hülle von zartem Zellstoff, in welcher man die eigenthümlich gebildeten Zellstofffasern erkennt, und welche in den Nerven beträchtlich stärker ist als im Hirn, zu dickeren Nervenfasern und Bündeln vereinigt.

An manchen Partikeln Nervensubstanz, namentlich an dünnen Scheibchen von Hirnmasse, bemerkt man aber keine, oder nur wenige, der ziemlich parallel laufenden Fibrillen; dagegen sieht man Nervenkügelchen, kurze cylindrische oder sehr elliptische Körperchen, und gröfsere runde und ovale Klümpchen, sämmtlich umgeben von scharf begränzten Ringen oder dünnen Schichten der durchsichtigen zähen Substanz, welche mit den benachbarten zusammenhangen, und stellenweise, bei oberflächlicher Betrachtung, für gekrümmte, durchsichtige Fasern oder Röhren gehalten werden könnten (ungefähr wie Fig. 6. der Ehrenberg'schen Abbildungen). Hier hat man ein Scheibchen Hirnsubstanz vor sich, welches transversal oder schräg gegen den Lauf der Fibrillen abgeschnitten, oder von einer Stelle genommen ist, woselbst Fibrillen von verschiedener Richtung sich kreuzen. Solche Scheibchen erhält man nicht selten von Hirntheilen, in die man nach dem wirklichen oder vermeintlichen Laufe der gröberen Fasern eingeschnitten hat; woraus sich denn ergiebt, dafs wir kaum die Richtung der gröberen Fasern und Bündel in der Hirnmasse mit einiger Sicherheit kennen, aber von dem häufig ganz verschiedenen und kreuzenden Laufe der Fibrillen noch so viel als nichts wissen.

In der grauen Substanz erblickt man nur die Nervenkügelchen regellos zusammengehäuft, und nur hie und

da sehr kurze Fibrillen, oder kurze gekrümmte Strecken der letzteren.

Alles dieses sieht man, bei mildem Tageslichte und bei einer 240 bis 350maligen Vergrößserung, an *frischem* Nervengebilde, an sehr dünnen Scheibchen vom Hirn, vom Rückenmark und von den Nerven, auch an den feineren Bündeln der Nervenwurzeln, ohne weitere Zubereitung, wenn diese Theile noch in ihrer natürlichen Feuchtigkeit betrachtet werden. Bei anfangendem Trocknen zieht die zähe, durchsichtige Substanz sich stärker zusammen als die Kügelchen, und einzelne der feineren Fibrillen erscheinen wie Perlenschnüre, indem nun die Kügelchen sich dicker zeigen, als der Theil der Fibrille, der den Zwischenraum zwischen zwei Kügelchen bildet. Mit destillirtem Wasser bedeckt, erscheint die zähe Substanz noch heller, durchsichtiger; auch die Kügelchen etwas heller, stets aber mehr opak als jene; die zähe Substanz löst sich allmälig auf, und die Fibrille wird zwischen zwei und zwei Kügelchen sehr viel dünner als früher, erscheint also mehr knotig, perlenschnurähnlich; zugleich werden immer mehr und mehr Kügelchen frei und schwimmen umher, so wie auch die gröfseren Klümpchen in kleinere Kügelchen zerfallen. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich beim Dehnen und Pressen der untersuchten Stückchen, und zwar noch schneller und frappanter, wenn letztere einer Behandlung mit Wasser und einer mechanischen Manipulation zugleich unterworfen werden. Ohne eine geringe Dehnung wird man nicht leicht ein Stückchen Hirnmasse auf den Objectträger bringen können: daher man die Stellen vorzugsweise betrachten mufs, welche einer Dehnung nicht ausgesetzt waren, und aus der Beschaffenheit der gezerrten Ränder und Enden nicht auf die Textur der ganzen Masse schliefsen darf.

Wenn ich diese Erfahrungen mit Hrn. Ehrenbergs Darstellung vergleiche, so scheint mir die Beobachtungs-

weise desselben folgenden Ausstellungen zu unterliegen: *Erstens*, die Anwendung von Wasser, vor welcher man bei der Manipulation frischer thierischer Theile sich sehr zu hüten hat, da bei den meisten solcher Theile das Ansehen, welches sie in ihrer natürlichen Feuchtigkeit darbieten, durch Wasser merklich verändert wird. In Bezug auf die Blutkörnchen ist dieser Effect des Wassers nach vielen Beobachtern schon bekannt. Man mufs zur Anfeuchtung und Ausbreitung der Theile, wo solches nöthig ist, frisches Blutserum, oder das frische Serum gesunder seröser Häute, oder mit Eiweifs der Eier versetztes Wasser nehmen; zuweilen ist eine Schicht reinen Oeles zur Verhütung der Austrocknung dienlich. Bekommt man bei dem Gebrauch von Blutserum einige Blutkörnchen mit auf den Objectträger, so stören diese, wegen ihrer ausgezeichneten Form, die Beobachtung nicht. *Zweitens* scheint mir die Bedeckung mit Glasscheiben verwerflich, wenn diese auch noch so dünn sind; eine jede Dehnung und Pressung ist möglichst zu vermeiden, und die Objecte müssen ganz frei liegen. — Daher kann ich denn auch das perlenschnurähnliche Ansehen der feineren Fibrillen in Hrn. Ehrenberg's ungemein saubern Abbildungen nur der Einwirkung des Wassers zuschreiben, und habe ein Gleiches unter Wasser sehr oft gesehen, nur mit dem Unterschiede, dafs ich die Knötchen, die Hr. Ehrenberg als blasige Erweiterungen von Röhren ansieht, deutlich als Nervenkügelchen erkannte, die ein mehr opakes Ansehen darboten, als die verbindenden Fädchen. Letztere verfeinerten sich im Wasser immer mehr und mehr, und es wurde ein Nervenkügelchen nach dem andern frei und schwamm umher. Und wo ich wirklich nach Einwirkung des Wassers einige wenige helle Fädchen sah, die an einzelnen Stellen dicker waren, ohne daselbst ein Nervenkügelchen zu enthalten, da lag das letztere, welches an dieser Stelle seinen Platz gehabt hatte, schon frei neben dem

Fädchen. In den knotigen Anschwellungen der dickeren Fasern, die in Hrn. Ehrenberg's Abbildungen als Blasen erscheinen, sah ich stets Klümpchem der schwach grauen körnigen Nervensubstanz.

Bekanntlich ist es, selbst mit den vollkommensten aplanatischen Instrumenten, sehr schwer zu entscheiden, ob durchsichtige cylindrische Körper von solcher Feinheit, daſs man sie nur vermittelst starker Vergröſserungen bei durchfallendem Lichte betrachten kann, hohl oder solide sind, wenn man nicht in ihnen andere Körper eingeschlossen und vielleicht diese sich bewegen sieht (wie bei den Capillargefäſsen), oder wenn man nicht an solchen Cylindern einen Durchschnitt machen, und an diesem das Lumen erblicken kann. Daher kommt es z. B., daſs man die Haare lange Zeit hindurch für Röhren hielt, und daſs man, wenn man eins der feuchten kurzen Haare, die auf der menschlichen Nase wachsen, unter einer Vergröſserung betrachtet, vermöge welcher sie so dick erscheinen, als eine Nervenfibrille unter 300maliger Vergröſserung in ihnen einen Kanal, und eine äuſsere und innere Gränze der Wandung des Kanals zu erkennen glaubt. An den Nervenfibrillen aber erkenne ich, unter gehöriger Beobachtung aller Cautelen hinsichtlich der Beleuchtung, „eine äuſsere und innere Gränze der Wandung" nur an den Stellen, wo sie Nervenkügelchen, besonders in cylindrischer Gestalt zusammengeflossene, oder zu Klümpchen vereinigte Nervenkügelchen enthalten; an den Strecken, in denen sie keine Nervenkügelchen einschlieſsen, sehe ich, auch bei 1000maliger Vergröſserung, nur eine äuſsere Gränze des Umfangs, und auf den Schnittflächen der Hirn- und Nervenpartikeln, welche nicht allein longitudinale Fibrillen, sondern auch schräglaufende und transversale enthielten, die also nothwendig gespalten oder queer durchschnitten seyn muſsten, konnte ich bisher niemals, bei völlig hinreichender Vergröſseruug und jeder möglichen Abänderung der Be-

leuchtung, Lumina erblicken. Daher halte ich mich überzeugt, dafs die Nervenfibrillen *nicht Röhren*, *sondern solide Cylinder* sind.

Die Figur 2. Taf. II. [1]) zeigt bei *a* einige Hirnfibrillen, ganz frisch auf den Objectträger ausgebreitet, und bei *b* zwei andere, die gedehnt und der Einwirkung des destillirten Wassers eine kurze Zeit ausgesetzt gewesen.

XXVIII. *Bemerkungen zum vorhergehenden Aufsatz.*

(Schreiben des Hrn. Prof. C. G. Ehrenberg an den Herausgeber.)

Herzlich dankend für gütige Mittheilung der Einwürfe gegen meine bisher nur im Auszuge bekannt gemachten Beobachtungen der Hirnsubstanz, erlaube ich mir folgende Bemerkungen dazu, und bitte um deren gleichzeitige Publikation, im Falle der Aufnahme des eingesandten Aufsatzes.

1) Ich habe meine Beobachtungen der Hirnsubstanz keinesweges blofs unter Wasser gemacht, da ich gewohnt bin, die Erscheinungen mehrseitig zu prüfen. Mit und ohne Wasser ergeben sich dieselben Resultate mit geringem unwesentlichen Unterschiede, aber bei Anwendung von Wasser treten die Theile besser auseinander, und man sieht sie deutlicher. Nicht anders als Wasser, nur ganz ähnlich, verhalten sich Eiweifs und Serum, denn die Nervenröhren sind nicht wie die Blutkörnerhüllen im Wasser auflöslich.

2) Die, welche meinen, der Druck mit feinen Glasblättchen bringe jene Formen der Gliederröhren hervor, irren, denn ich habe daran natürlich gerade auch zuerst gedacht, und durch sorgfältige Untersuchung mich vom Gegentheil überzeugt, ehe ich die Beobachtungen mittheilte. Wer sich aber die Aufsuchung und Anschauung

1) Die Tafel wird einem der nächsten Bogen beigegeben werden P.

erleichtern will, den rathe ich, immer einen leichten Druck anzuwenden. Der Forscher möge variiren, wie ich es selbst gethan.

3) Der Herr Verfasser der obigen Gegenschrift hat unterlassen, einen Hauptbeweis für die Röhrenform der Gliederröhren zu prüfen, nämlich den von mir in Fig. 11. nachgewiesenen unmittelbaren Uebergang der dicken Röhrennerven in die Gliedernerven, welcher fast an allen Wurzeln von Röhrennerven leicht zu erkennen ist. Dafs aber die Röhrennerven innen hohl sind, darüber wird um so weniger ein Zweifel von mir erwartet, als sie sehr dick sind und sich sichtlich ausdrücken, gefüllt und entleert mit doppelter Wandung ganz deutlich und leicht erkennen lassen. Diefs letztere hat ja schon Treviranus aufser Zweifel gesetzt.

4) Zwischen den Abbildungen des obigen Aufsatzes und den von mir gegebenen, sehe ich in der That keinen erheblichen Unterschied in der Form der Gliederröhren. Solche Stellen mit wenigen Anschwellungen habe ich ebenfalls viele beobachtet und gezeichnet, hielt sie aber nicht für charakteristisch genug zur Mittheilung. Auch habe ich nicht von einer regelmäfsigen Perlschnurform, sondern von „nicht ganz, aber auffallend regelmäfsig gegliederten Röhren" (S. 464.) gesprochen.

5) Sonderbar verfehlt scheint mir die Ansicht des Verfassers, warum die Gliederröhren des Gehirns *solide* Cylinder seyn sollen. Er gesteht zu und zeichnet auf, dafs diese Fasern innere Körner führen, die ich nicht einmal erkannt habe (erweitert also meine Beobachtung), mithin mufs er doch auch wohl einen innern Raum oder Höhle zugestehen, worin die Körnchen liegen, ob diese Höhle da fehlt, wo er keine Körner sieht, ist eine andere Frage. Gesetzt aber, dafs keine Höhle im Innern der Fasern wäre, sondern dafs die Körnchen nur in einem zähen, zufällig in Fäden gezogenen Schleim eingewickelt wären, wie es sich der Hr. Verfasser denkt, so

würde ja wohl offenbar bei der von ihm beobachteten äufserlichen Auflösung des Schleimes die innere Körnermasse an den Seiten der Fasern unregelmäfsig hervortreten, und die Gränzen würden höckerig erscheinen müssen, während die vom Verfasser gegebene Abbildung ganz scharfe glatte Gränzen der Fasern zeigt, wie ich sie recht wohl kenne. Das Schwinden des Durchmessers an einzelnen Stellen der Röhren hat der Verfasser für Auflösung gehalten, während es partielle Ausdehnung durch elastische Contraction der Enden war.

6) Ich kann mir wohl denken, und sehe täglich, wie Schleim, wenn er in einem andern Medium (Luft oder Wasser u. dgl.) partiell gedehnt wird, sich in Fäden zieht, dafs aber ein Schleim in sich selbst durch einfachen Druck faserig und so regelmäfsig faserig erscheinen soll, ist mir praktisch und theoretisch fremd, auch wenn Körner darin liegen.

7) Der Herr Opponent meint, dafs *wir* vom Laufe der Fibrillen (Gliederröhren) im Gehirn so viel als nichts wissen. Ich ziehe mich davon in sofern zurück, als ich deutlich gesehen und mitgetheilt habe, dafs sie als Hauptmasse parallel nebeneinander liegen, und meist sehr bestimmte Richtungen verfolgen, deren Details ich noch nicht mitgetheilt habe, aber bald auch anschaulich zu machen gedenke.

8) Die Vorstellung, welche der Hr. Verfasser von meiner Fig. 6. hat, ist irrig. Es sind nur sehr viel feinere parallel zu nennende Röhrchen mit allmälig immer gröfseren und einigen sehr grofsen gemischt. Die dazwischen liegenden Kugeln verschiedener Gröfse, sind sphärisch contrahirte Fragmente von ähnlichen Gliederröhren (mit doppelter Wandung, daher keine Fettkügelchen, und mit dünner Wandung, daher keine Luftblasen) durch den Schnitt entstanden; deren giebt es auch längliche und lange unter anderen Verhältnissen. Einen reinen Längeschnitt nach dem Laufe der Gehirnröhren, habe ich

freilich noch nie machen können, denn die weiche Mass
erlaubte diese Feinheit gewifs auch dem Hrn. Verfass
nicht; daher sieht man immer zerrissene Röhren, od
Fragmente von verschieden contrahirter Form dazwische
Durch einen leichten Druck mit einem Glasblättchen e
langt man aber ziemlich leicht, freilich nicht ohne o
vergebliche Mühe, einzelne Stellen des Objects in ga
reiner, ununterbrochener Strahlung, ohne alle Zwische
masse, wie auch Fig. *a.* des Verfassers sehr sauber da
stellt.

9) Aus den beiliegenden Abbildungen des Verfa
sers der Oppositionsschrift ergiebt sich, dafs er die do
pelte Wandung der Gliederröhren des Gehirns daru
nicht erkannte, weil er entweder keine hinreichende Ve
gröfserung anwendete, oder keine hinlänglich starke Rö
ren aus dem Rückenmark oder der weifsen Basalsu
stanz des Gehirns betrachtete. An so feinen Röhrche
wie er gezeichnet hat, habe auch ich sie nicht, oder n
mit grofser Mühe durch Lichtvariation erkannt, und o
wohl ich sie daher in den Figuren 1, 5, 7, 8 meist nic
gezeichnet habe, weil ich sie selbst nicht sah, so bin ic
doch gar nicht der Meinung, dafs sie da fehlte, weil d
Grund vorliegt, warum ich sie nicht sehen konnte: s
waren zu fein.

10) Es würde eine Erweiterung meiner Beobac
tungen seyn, wenn der Hr. Verfasser einen körnige
Inhalt in den Gliederröhren, wie er ihn gezeichnet ha
zur Gewifsheit gebracht hätte, denn ich habe blofs a
einen milchfarbenen, selbst bei 3000maliger Vergröfs
rung im Durchmesser, nicht körnig erscheinenden *zähe
Inhalt* der Gliederröhren (S. 452.) aufmerksam gemach
allein in den Beobachtungen desselben ist ein so deu
liches Mifsverhältnifs der Schärfe, dafs ich jenes Factu
nicht anerkennen kann, und selbst wenn es von ande
wiedergefunden würde, es hier nicht zuerst gesehen glaub
Der Hr. Verfasser hat nicht mit ganz so starken Instru

menten beobachtet als ich, und hat mehr gesehen, das wäre wohl möglich, und geschieht oft, aber daſs er den Inhalt der Fasern, den ich fruchtlos suchte, so deutlich sah, ohne die innern Wände der Röhre zu erkennen, während er durch frühere Beobachtungen dahin geleitet war, ist ein sicheres Zeichen nicht hinreichender Schärfe.

11) Meine Beobachtungen sind bei mildem Tageslicht gemacht, und bei directem Sonnen- und Lampenlicht geprüft, auch nur an ganz frischen oder möglichst frischen Thieren angestellt. Alle hier mitgetheilte Zeichnungen sind vom Kupferstecher sehr treu nach meinen Handzeichnungen und der Natur selbst gestochen, und nur in Fig. 11. sind die Blutgefäſse des Neurilems (unterhalb) bei der Correctur des Stiches, durch mein Versehen unberichtigt geblieben, was, da es Nebensachen betrifft, keine Störung macht.

12) Wer die durch obigen Aufsatz in ihrer Existenz bestätigten Gliederröhren als Hirnmasse für Blutgefäſse erklären wollte, was mir auch schon erwidert worden, der müſste sie sehr oberflächlich betrachtet haben, indem man eben so feine *dichotomisch verzweigte* Blutgefäſse dazwischen sieht. Wer aber die gröbere Structur der weiſsen Hirnmasse von mir richtig dargestellt findet, wird wohl auch an der sorgfältigen Untersuchung der grauen Substanz nicht zweifeln.

Im Ganzen freut es mich, in dem Hrn. Verfasser einen thätigen mikroskopischen Forscher zu begrüſsen, dessen Einwürfe ich gern beantworten werde; nur glaube ich, im Allgemeinen in diesen Bemühungen eine Bestätigung meiner eigenen Resultate zu finden, die er widerlegen wollte. Er ist in den Beobachtungen und Zeichnungen mit mir in den Hauptsachen übereinstimmend, aber erklärt die gegliederten Fasern, welche er mit Körnern gefüllt (also wirklich hohl) sah, für solide!

XXIX. *Oscillirender Flüssigkeitsstrahl.*

Veranlafst durch die neueren Erfahrungen Savart's (Annal. Bd. XXIX. S. 353.) bringt Hr. Hachette folgenden älteren Versuch (beschrieben in der *Correspondance sur l'Ecole Polytechnique Vol.* 1. *p.* 31.) von ihm in Erinnerung.

Der Apparat, dessen er sich bediente, um einen oscillirenden Flüssigkeitsstrahl zu erhalten, besteht aus einem gläsernen Heber, dessen kürzerer Schenkel etwa 76 und dessen längerer Schenkel 130 Centimeter lang ist. Der innere Durchmesser der Röhre beträgt 4 Millimeter. Jeder Schenkel des Hebers ist an seinem Ende mit einem eisernen Hahn versehen, und in ein Gefäfs mit Quecksilber getaucht. Um diesen Heber zu füllen, hält man ihn mit seinem Knie nach unten, und schüttet das Quecksilber in den längeren Schenkel. Sobald der kürzere Schenkel gefüllt ist, verschliefst man den Hahn an demselben, und vollendet dann die Füllung des längeren Schenkels, dessen Hahn man darauf gleichfalls verschliefst. Nun kehrt man den Heber um, und taucht seine Schenkel in zwei getrennte Gefäfse mit Quecksilber. Um den Apparat in Gang zu setzen, öffnet man die unter Quecksilber befindlichen Hähne. Der Druck der Atmosphäre treibt dann das Quecksilber im längeren Schenkel bis zu einer wenig vom Barometerstand abweichenden Höhe empor, und es bildet sich im obern Theil dieses Schenkels ein unvollkommenes Vacuum. Allein das Quecksilber steigt auch im kürzeren Schenkel, dessen zum Gefäfs mit Quecksilber herausragender Theil eine geringere Länge hat als die Quecksilbersäule im längeren Schenkel; es geht also über das Knie hinaus, und fällt in Gestalt eines Regens im Vacuo herab; der Strahl

scheint continuirlich zu seyn vom Schlüssel des Hahns bis zum Niveau des Quecksilbers im langen Schenkel.

Betrachtet man die Oeffnung im Schlüssel des Hahns am kürzeren Schenkel des Hebers als die Mündung eines Flüssigkeitsstrahls, so kann es geschehen, dafs dieser Strahl sich in zwei Theile theilt, einen zwischen der Oeffnung im Schlüssel und dem Knie des Hebers befindlich, und der andere zwischen dem Knie und dem Niveau des Quecksilbers im längeren Schenkel. Diefs ist der Fall, den ich untersucht habe. Ich habe beobachtet, dafs ein anfangs zusammenhängender Strahl sich gegen das Knie des Hebers hin in zwei unterschiedene Strahlen scheidet. Es giebt zwei Arten, diese Trennung zu erhalten. Die erste besteht darin, die Länge des kürzeren Schenkels zu verkürzen, bis er wenig von der Länge der Barometersäule abweicht. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, bemerkt man, dafs im Augenblick, da das Quecksilber das Vacuum erreicht und sich darin hineinstürzt, die im kürzeren Schenkel befindliche Portion Quecksilber zurückweicht, dann sich steigend wieder dem höchsten Punkt des Knies nähert und darauf wieder zurücksinkt; so dafs es im kürzeren Schenkel einen oscillirenden Quecksilberstrahl giebt, und im Vacuo einen zweiten Strahl in Gestalt eines Regens, welcher letzterer Strahl sich vom ersteren bei jeder Oscillation trennt.

Schüttet man noch Quecksilber in das Gefäfs, welches das Ende des kürzeren Schenkels aufnimmt, oder verkürzt man diesen Schenkel, so folgen die Oscillationen rascher auf einander; die Geschwindigkeit des Ausflusses in das Vacuum nimmt zu, und bald scheinen die beiden Strahlen sich zu vereinigen und nur einen einzigen auszumachen. Im Fall eine Trennung beider Strahlen und folglich eine Oscillation in dem ersteren Statt fand, betrug der Längenunterschied zwischen den im längeren und kürzeren Schenkel aufgestiegenen Quecksilbersäulen für den Apparat, dessen ich mich bediente, etwa ein hal-

bes Centimeter. Dieser Unterschied könnte gröfser seyn, und man würde dennoch einen oscillirenden Flüssigkeitsstrahl erhalten, wenn man den Schlüssel des Hahns am Ende des kürzeren Schenkels umdrehte. Die Quecksilbermenge, welche bei verringerter Oeffnung des Schlüssels durch diese Oeffnung fliefsen mufs, um die Ausflufsgeschwindigkeit zu verzögern, läfst sich leicht bestimmen. (*L'Institut No.* 23. *p.* 192.)

XXX. *Arsenik- und Antimongehalt des käuflichen Phosphors.*

Im verwichenen Sommer fand Hr. Apotheker Hertz, dafs die in den Officinen Berlin's vorräthig gehaltene Phosphorsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoff eine beträchtliche Menge eines gelben Niederschlags lieferte, der alle Eigenschaften des Schwefelarseniks besafs. Diese Beobachtung hat Hrn. Hofapotheker Wittstock Veranlassung gegeben, den Ursprung des erwähnten Arsenikgehalts näher aufzusuchen, und zu dem Resultat geführt, dafs ein grofser Theil des (wenigstens in Berlin) käuflichen Phosphors arsenikhaltig ist. Er ist zugleich der Meinung, dafs diese Verunreinigung von der zur Abscheidung der Phosphorsäure aus den Knochen angewandten, wahrscheinlich aus arsenikhaltigem Schwefelkies bereiteten Schwefelsäure herzuleiten sey, und wirklich fand er in einer Sorte käuflicher Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff einen Gehalt von Arsenik. Der arsenikhaltige Phosphor unterscheidet sich im Aeufsern wenig von dem reinen, ist aber daran leicht zu erkennen, dafs er auf der, von ihrem weifsen Ueberzuge befreiten, frischen Oberfläche rauchgelb von Farbe erscheint; im Innern dagegen ist er blafsgelb, wie reiner Phosphor, und auch eben so krystallinisch und biegsam wie dieser. Er

löst sich auch in Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand auf, setzt aber nach kurzer Zeit einen rothen Satz ab, bestehend aus kohlenschwefligem Schwefelarsenik und Phosphoroxyd.

In einer ausführlichen Abhandlung über diesen Gegenstand (im Bd. 23. Abth. 2 des Berliner Jahrbuchs für Pharmacie, S. 125.) aus der wir diese Notiz entnehmen, beschäftigt sich Hr. Wittstock hauptsächlich mit den beiden Aufgaben: Ob der unreine Phosphor von seinem Arsenikgehalt zu befreien sey, und ob sich aus einem arsenikhaltigen Phosphor reine Phosphorsäure darstellen lasse. In Betreff der letzteren fiel die Untersuchung günstig aus, denn er fand, dafs die aus einem solchen unreinen Phosphor bereitete Phosphorsäure immer vollständig durch Schwefelwasserstoff vom Arsenik befreit werden kann; dagegen gelang es nicht, jenen Phosphor von seinem Arsenikgehalt zu trennen, weder durch Destillation, noch durch successive Behandlung mit kleinen Portionen Salpetersäure; das Destillat im ersten Fall, und der Rückstand im zweiten, gaben immer noch, wiewohl im schwächeren Grade, bei völliger Oxydation mit Salpetersäure, eine mit Arsenik verunreinigte Phosphorsäure.

Hr. Wittstock hat auch bei dieser Gelegenheit einen von einem Berliner Handlungshause aus Frankreich bezogenen Phosphor untersucht, der sich in seinem Aeufsern schon so auffallend von dem gewöhnlichen unterschied, dafs er gar nicht zu verkaufen war, der nämlich im Bruche eine dunkle, fast schwarze Farbe besafs, nicht mit weifsem, sondern gelblichgrauem Ueberzuge bekleidet war, und, von diesem befreit, gegen Tageslicht gehalten, dunkelroth erschien. Durch Umschmelzen dieses Phosphors wich seine schwarze Farbe nicht. Schon dadurch zeigte sie sich also verschieden von der, welche Thénard durch schnelles Abkühlen des Phosphors hervorrufen und durch Schmelzen wieder vernichten konnte;

vollends aber verschwand jede Beziehung zwischen beiden durch eine nähere Untersuchung (ausführlich mitgetheilt a. a. O. S. 146.), wobei sich ergab, dafs jenem Phosphor, aufser geringen Antheilen von Arsenik, Wismuth, Blei, Kupfer, Eisen und Kohle, eine bedeutende Menge Antimon beigemengt war, schon daran zu erkennen, dafs bei Behandlung der aus einem solchen Phosphor dargestellten Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff sogleich ein braunrother, kermesartiger, und nach einigen Tagen ein orangenfarbener, dem Goldschwefel ähnlicher Niederschlag entstand. Hr. W. vermuthet, die Schwefelsäure, welche zur Darstellung jenes Phosphors, oder vielmehr zu der ihr vorangehenden Abscheidung der Phosphorsäure angewandt wurde, sey mit einem aus Grauspiefsglanzerz gewonnenen Schwefel bereitet worden.

Schliefslich hier noch die Resultate einer Untersuchung Pelletier's über die Frage: Ob das Glas Arsenik enthalten könne: 1) Weifses französisches Glas enthält entweder kein Arsenik, oder sehr selten und in geringer Menge. 2) Glasröhren, zu deren Fabrikation $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{1500}$ Arsenik angewandt wird, zeigen bei Erhitzung oder durch Reagentien ebenfalls keine Spur davon. 3) Auch böhmisches Glas ist arsenikfrei (wenigstens die untersuchten Arten; Fensterscheiben konnten nicht geprüft werden, weil deren Einfuhr in Frankreich verboten ist). 4) Wenn Glas, zu dessen Bereitung Arsenik angewendet worden, nicht arsenikfrei ist, so wurde es nicht gehörig erhitzt, sonst ist es rein. — Hr. P. hat auch versucht, durch starken Zusatz von arseniksaurem Natron zur Glasmasse, arsenikhaltige Gläser darzustellen, und dabei gefunden: 1) Die Darstellung arsenikhaltiger Gläser ist schwierig. 2) Sie sind nicht durchsichtig, selbst bei geringen Spuren von Arsenikgehalt. 3) Die Durchsichtigkeit eines Glases allein ist Beweis der Abwesenheit des Arseniks. 4) Von der Anwendung eines klaren Glases ist in gerichtlich-chemischen Fällen durchaus kein Irrthum zu besorgen. Letzteres bezieht sich auf die Behauptung des Doctors Ozanam in Lyon, dafs das bei Untersuchung eines Leichnams gefundene Arsenik aus dem dabei angewandten Glase herstamme (*Journ. de chim. méd.* 1833. *p.* 446.).

1834. ANNALEN №. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

XXXI. *Ueber die Trennung der feuerbeständigen Alkalien von der Talkerde; von Heinrich Rose.*

Die Scheidung der feuerbeständigen Alkalien von der Talkerde hat bekanntlich Schwierigkeiten; alle Methoden, die man anwenden kann, sind zum Theil umständlich und geben, vorzüglich wegen der nicht völligen Unauflöslichkeit der Talkerde in Wasser, nicht genaue Resultate.

Sind die Alkalien und die Talkerde als Chlormetalle in einer Auflösung enthalten, so verwandelt man sie in schwefelsaure Salze, behandelt die Auflösung derselben mit einer Auflösung von essigsaurer Baryterde, und trennt, nachdem man die essigsauren Salze durch die Hitze zerstört hat, das kohlensaure Alkali von der kohlensauren Baryterde und der Talkerde, durch Wasser.

Früher hatte man es versucht die alkalischen Chlormetalle von dem Chlormagnesium auf die Weise zu trennen, dafs man diese Salze glühte, wodurch der gröfste Theil des Chlormagnesiums, durch das Krystallisationswasser desselben, in Talkerde, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, verwandelt wurde. Durch Wasser schied man dann das alkalische Chlormetall von der Talkerde.

Man überzeugte sich indessen später, dafs diese Methode, die zwar bei vielen qualitativen Untersuchungen mit Vortheil angewandt werden kann, bei quantitativen Analysen ganz unrichtige Resultate giebt, indem selbst nach lange anhaltendem Glühen ein nicht unbeträchtlicher Theil des Chlormagnesiums unzersetzt bleibt, und sich mit dem alkalischen Chlormetall in Wasser auflöst. Diefs ist auch der Fall, wenn man das stark geglühte

Salz mit starkem Weingeist behandelt, der das unzersetzte Chlormagnesium eben so wie Wasser auflöst und von der gebildeten Talkerde abscheidet.

Wenn man indessen Chlormagnesium anhaltend in einem kleinen Platintiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzuge geglüht hat, und dann ein Stückchen von kohlensaurem Ammoniak auf das geglühte Salz legt, dasselbe wiederum stark glüht, so kann man auf diese Weise, wenn man das Glühen mit dem Ammoniaksalze mehrere Mal wiederholt hat, und vor dem Glühen das Salz mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, das Chlormagnesium fast vollständig in Talkerde verwandeln. Behandelt man den geglühten Rückstand, nachdem derselbe, durch erneute Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, nicht mehr von seinem Gewichte verloren hat, mit Wasser, so erhält man in der filtrirten Auflösung durch salpetersaure Silberoxydauflösung, nachdem man etwas Salpetersäure hinzugefügt hat, nur eine unbedeutende Opalisirung, keinen Niederschlag, und löst man die Talkerde in Salpetersäure auf, so zeigt die Auflösung, auf dieselbe Weise geprüft, eben so unbedeutende Spuren von Chlor.

Ich glühte auf die so eben angeführte Weise eine gewogene Menge von Chlorkalium mit Chlormagnesium. Das Glühen mit kohlensaurem Ammoniak mufste ungefähr 8 Mal wiederholt werden; darauf wurde durch Wasser aus dem geglühten Rückstand das Chlorkalium ausgezogen. Ich erhielt davon 99,2 Proc. von der angewandten Menge, und diese enthielten nur unwägbare Spuren von Talkerde. Die unaufgelöste Talkerde in Salpetersäure aufgelöst, gab mit Silberoxydauflösung keinen Niederschlag, sondern opalisirte nur.

Ich versuchte darauf, auf dieselbe Weise, Chlorlithium vom Chlormagnesium zu trennen, welche, nach den bisher bekannten Methoden, so schwer genau zu scheiden sind. Aber ich erhielt von der angewandten Menge des Chlorlithiums nur 93 Proc.; die rückständige

Talkerde aber, in Salpetersäure aufgelöst, gab mit Silberoxydauflösung keinen Niederschlag, sondern opalisirte nur.

Die Ursache dieses ungünstigen Resultats liegt in dem Umstand, daſs, wenn Chlorlithium zu wiederholten Malen mit kohlensaurem Ammoniak geglüht wird, ein kleiner Theil davon in kohlensaures Lithion verwandelt wird, das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht mit Sicherheit von der Talkerde getrennt werden kann. Uebergieſst man das mit kohlensaurem Ammoniak geglühte Chlorlithium mit wenig Wasser, so löst es sich nicht vollständig darin auf, sondern hinterläſst ein weiſses Salz, das mit Säuren braust, und der Platintiegel wird dabei angegriffen. Dieſs ist selbst schon, nur in einem weit geringeren Maaſsstabe, der Fall, wenn Chlorlithium allein beim Zutritt der Luft lange geglüht wird.

Chlorkalium sowohl als Chlornatrium können mehrmals in einem bedeckten Platintiegel mit kohlensaurem Ammoniak geglüht werden, ohne sich im Gewicht zu verändern und zu zersetzen. Chlorcalcium hingegen verändert sich durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak weit bedeutender als Chlorlithium. 5 Grammen Chlorcalcium verloren durch zweimaliges kurzes Glühen mit kohlensaurem Ammoniak 0,05 Grmm. Der Rückstand in Wasser aufgelöst, hinterlieſs viel kohlensaure Kalkerde, und die Auflösung enthielt auch etwas Kalkerde aufgelöst. — Dieſs ist der Grund, weshalb Chlorcalcium und Chlormagnesium sich nicht von einander auf die oben angeführte Art, wie letzteres von den alkalischen Chlormetallen trennen lassen,

Bei allen quantitativen Bestimmungen der alkalischen Chlormetalle, erhält man dieselben unmittelbar durch Abdampfen der Auflösungen und Glühen der abgedampften Masse, wodurch sie zugleich von den in der Auflösung enthaltenen ammoniakalischen Salzen getrennt werden können. Geschieht das Glühen so viel wie möglich beim Ausschlusse der atmosphärischen Luft, so hat

man so leicht nicht einen Verlust an alkalischen Chlormetall zu befürchten; auch habe ich schon oben erwähnt, dafs beide im bedeckten Tiegel mit kohlensaurem Ammoniak geglüht werden können, ohne ihr Gewicht zu verändern. Beim Zutritt der atmosphärischen Luft hingegen sind Chlorkalium sowohl als Chlornatrium etwas flüchtig, und diefs mufs bei quantitativen Analysen wohl berücksichtigt werden. Glüht man daher beide, so mufs diefs immer in einem nicht zu kleinen Platintiegel mit aufgelegtem Deckel geschehen. Es ist auffallend, dafs die Flüchtigkeit der alkalischen Chlormetalle nur beim Zutritt der atmosphärischen Luft bemerkt werden kann, nicht in einer Atmosphäre von ammoniakalischen Salzen, obgleich durch die Luft keine deutliche Zersetzung wenigstens beim Chlorkalium und Chlornatrium bemerkt werden kann.

Ich habe einige Versuche über die relative Flüchtigkeit der alkalischen Chlormetalle angestellt. Erhitzt man dieselben in einem kleinen, schief gestellten Platintiegel, dessen Deckel so gelegt ist, dafs er nur ungefähr $\frac{3}{4}$ der Oberfläche des Tiegels bedeckt, über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, und legt man, um den Zutritt der atmosphärischen Luft zum Chlormetall zu befördern, ein Platinblech an die Oeffnung des Tiegels, so kann man es leicht dahin bringen, dafs, wenn man mit Vorsicht alle Umstände genau beobachtet, der Glühverlust der Chlormetalle in gewissen Zwischenräumen gleichförmiger ist, als man es erwarten sollte. Es zeigte sich dabei, dafs Chlorkalium bei weitem flüchtiger als Chlornatrium ist, dafs aber in Tiegeln von verschiedener Höhe das relative Verhältnifs der Flüchtigkeit zwischen beiden Chlormetallen nicht dasselbe sey, sondern dafs bei gröfseren Tiegeln die Flüchtigkeit des Chlornatriums gegen die des Chlorkaliums geringer ist als in kleineren Tiegeln. Diefs findet immer bei schwer flüchtigen Körpern

statt, so dafs bei diesen, wie Faraday gezeigt hat, eine Gränze der Verdampfung statt findet.

1,0255 Grmm. Chlorkalium [1]) verloren durch's Glühen in einem kleinen Platintiegel von 6 Linien Höhe

während der ersten Viertelstunde 0,0845 Grmm.
- - zweiten - 0,089 -

1,016 Chlornatrium in demselben Tiegel und unter denselben Umständen geglüht, verloren

während der ersten Viertelstunde 0,038 Grmm.
- - zweiten - 0,039 -

Ein Gemenge von 0,932 Grmm. Chlorkalium und 1,175 Grmm. Chlornatrium verlor, unter denselben Umständen geglüht, während der ersten Viertelstunde 0,065 Grmm., woraus hervorzugehen scheint, dafs, nach dem Zusammenschmelzen der beiden alkalischen Chlormetalle, die Flüchtigkeit beider dieselbe bleibt.

Chlorlithium ist flüchtiger als Chlornatrium, aber weniger flüchtig als Chlorkalium, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

1,131 Grmm. Chlorkalium verlor, in einem gröfsern Platintiegel von 18 Linien Höhe geglüht,

während der ersten Viertelstunde 0,026 Grmm.
- - zweiten - 0,0265 -

1,101 Grmm. Chlorlithium, unter denselben Umständen geglüht, verloren

während der ersten Viertelstunde 0,017 Grmm.
- - zweiten - 0,013 - [2]).

1,100 Grmm. Chlornatrium hingegen verloren, auf gleiche Weise behandelt,

während der ersten Viertelstunde 0,007 Grmm.
- - zweiten - 0,009 -

1) Die angewandten Quantitäten der alkalischen Chlormetalle sind fast, aber nicht vollkommen gleich, weil das Abwägen ganz gleicher Mengen im geschmolzenen Zustand mühsam gewesen wäre.

2) Dieser Unterschied mag zum Theil aus Fehlern im Wägen herrühren, da das Chlorlithium, wegen seiner grofsen Zerfliefslichkeit, schwer zu wägen ist.

Die gröſsere Flüchtigkeit des Chlorkaliums im Vergleich zu der des Chlornatriums erklärt eine Erscheinung am Vesuv, die mir früher auffallend war. Nach jedem Ausbruche dieses Vulcans findet man die Wände des Kraters und die Spalten in der erkalteten Lava mit einem sublimirten Salze bedeckt. Dieses Salz ist Chlornatrium, in dem ich bei Analysen, die ich zu verschiedenen Zeiten angestellt habe, einen bedeutenden Gehalt von Chlorkalium fand. Offenbar kommt dieses Salz aus dem Meerwasser; nachdem das Wasser durch die Hitze verjagt worden ist, ist darauf vom Rückstande das Salz durch Sublimation in die Höhe getrieben worden; und obgleich im Meerwasser nur sehr wenig Chlorkalium enthalten ist, so sublimirt eine bedeutende Menge desselben, wegen der gröſseren Flüchtigkeit, mit dem Chlornatrium.

XXXII. *Zerlegung des Antimonnickels, eines neuen Minerals.*

(Aus den Göttinger gelehrten Anzeigen No. 201 vorig. Jahres.)

Die Hrn. Hofräthe Stromeyer und Hausmann haben der Königl. Societät der Wissenschaften zu Göttingen am 5. December 1833 mineralogische und chemische Bemerkungen über eine neue Mineralsubstanz übergeben, deren Eigenthümlichkeiten zuerst von einem ihrer eifrigsten Zuhörer, Hrn. Carl Volkmar aus Braunschweig, wahrgenommen worden. Das Mineral, welches im Andreasberger Erzgebirge, auf den durch das sogenannte Andreaser Ort überfahrenen Gängen, in Begleitung von Kalkspath, Bleiglanz und Speiskobalt, sich gefunden hat, zeigt einige Aehnlichkeit mit *Kupfernickel*, unterscheidet sich doch aber von diesem schon durch seine Farbe, und besteht aus *Nickel* und *Antimon*, daher ihm der Name

Antimonnickel gebührt. Es kommt eingewachsen vor in kleinen und dünnen, theils einzelnen, theils zusammengehäuften, oder aneinandergereiheten, sechsseitigen Tafeln, welche Bildung in das Krystalloidisch-Dendritische übergeht; oder auch klein und fein eingesprengt, und dann mit dem Bleiglanz oder Speiskobalt oft innig verbunden; selten in etwas gröfseren, derben Parthien. Die Krystalle scheinen regulär sechseckig zu seyn; doch ist bis jetzt eine genaue Winkelmessung nicht möglich gewesen. Ihre Endflächen haben eine sechseckige Reifung, die den Endkanten des Prisma entspricht, und worin sich eine Anlage zur Bildung von Flächen einer pyramidalen Krystallisation, vermuthlich eines Bipyramidaldodekaëders, zu erkennen giebt; sind aber übrigens glatt. Die bis jetzt wahrgenommenen Krystalle messen selten über eine Linie. Versuche, eine Spaltung zu bewirken, sind nicht gelungen; hin und wieder sind aber Zusammensetzungs-Absonderungen bemerkbar, die den Endflächen der Tafeln entsprechen. Der Bruch ist uneben, in das Kleinmuschliche übergehend. Die Endflächen der Krystalle sind stark metallisch glänzend; die Bruchflächen glänzend. Die Farbe ist an frischen Stücken ein lichtes Kupferroth, mit einem starken Stich in das Violette. Dieser bläuliche Anstrich hat Aehnlichkeit mit gewissen angelaufenen Farben, zeigt sich aber auf frischem Bruche eben so als äufserlich. Die Farbe erscheint auf den Krystallflächen, wegen des lebhaften Glanzes derselben, lichter als auf dem Bruche, und wird durch das Anlaufen etwas dunkler. Das Pulver hat eine röthlichbraune Farbe und ist dunkler als der Bruch. Das Erz ist spröde. In der Härte steht es dem Kupfernickel ziemlich nahe, indem es von Feldspath geritzt wird, aber Flufsspath ritzt. Das specifische Gewicht konnte wegen der Kleinheit der bis jetzt erhaltenen Stücke, und wegen ihrer innigen Verbindung mit andern Körpern, nicht bestimmt werden. Das Mineral hat keine Wirkung auf den Magnet.

Vollkommen von eingemengtem Bleiglanz, Speiskobalt und gediegenem Arsenik freie Stücke dieses Erzes gaben beim Glühen und Verblasen vor dem Löthrohre weder einen arsenikalischen Knoblauchgeruch, noch einen sulphurischen Geruch aus, und auf der Kohle zeigte sich nur ein Antimon-Anflug. Dabei bewies sich dasselbe sehr strengflüssig und liefs sich nur in ganz kleinen Stükken zum Fliefsen bringen.

In einer Glasröhre geglüht, sublimirte sich aus demselben etwas Antimon.

Die einfachen Säuren haben nur eine sehr geringe Einwirkung darauf. Aus bleiglanzhaltigen Stücken scheidet Salpetersäure Schwefel aus. Salpetersalzsäure löst dasselbe aber leicht und vollständig auf. Diese Auflösung, mit Weinsteinsäure versetzt, wird, wenn das Erz keinen Bleiglanz eingemengt enthalten hat, durch salzsauren Baryt nicht gefällt, und giebt, mit Schwefelwasserstoff vollständig niedergeschlagen, einen rein orangefarbenen Niederschlag, der von Kali gänzlich wieder aufgenommen wird, und bei der Reduction durch Wasserstoffgas nur Antimon ausgiebt. Die durch Schwefelwasserstoff von Antimon befreite Auflösung giebt mit kohlensaurem Natron einen rein apfelgrünen Niederschlag, der, in oxalsaures Nickel umgeändert, sich in Ammoniak vollständig mit rein saphirblauer Farbe auflöst. Diese, an der Luft von selbst zersetzt, hinterliefs eine völlig ungefärbte Flüssigkeit.

Da es nicht möglich war, für eine quantitative Untersuchung eine hinreichende Menge ganz reinen Erzes zu erhalten, so wurden dazu etwas bleiglanzhaltige Stücke angewandt. Diese fanden sich in 100 Theilen zusammengesetzt, aus:

	nach Analyse I.	II.
Nickel	28,946	27,054
Antimon	63,734	59,706
Eisen	0,866	0,842
Schwefelblei	6,437	12,357
	99,983	99,959

Wird nun das Schwefelblei und Eisen als nicht zu der Mischung dieses Erzes gehörend abgezogen, und aus beiden Analysen ein arithmetisches Mittel genommen, so ergiebt sich daraus die Mischung des Antimonnickels in 100 Theilen zu:

Nickel	31,207
Antimon	68,793
	100,000

Die Bestandtheile dieser natürlichen Legirung befinden sich demnach in dem Verhältniſs gleicher Aequivalente mit einander vereinigt, und der Antimonnickel ist mithin eine dem Kupfernickel, in dem ebenfalls gleiche Aequivalente Nickel und Arsen zusammen verbunden vorkommen, ganz analoge Verbindung.

Durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente Nickel und Antimon erhält man eine diesem Erze in der Farbe, dem Glanze, der Härte und der Sprödigkeit völlig ähnliche Legirung, die ebenfalls nicht magnetisch ist, und auch im Feuer und gegen die Säuren ganz dasselbe Verhalten zeigt. In dem Augenblick, wo beide Metalle sich mit einander verbinden, findet, wie dieses schon von Gehlen beobachtet worden ist, eine sehr lebhafte Feuererscheinung statt. Bei einem gröſsern Verhältniſs von Antimon nimmt die Legirung eine weiſse Farbe an und wird schmelzbarer.

XXXIII. *Zerlegung einer neuen Alaunart und eines Bittersalzes aus Südafrika.*

(Aus den Göttinger gelehrten Anzeigen No. 206 u. 207 vor. Jahr.)

In der Versammlung der Königl. Societät der Wissenschaften zu Göttingen, am 7. December 1833, theilten die Hrn. Hofräthe Stromeyer und Hausmann Bemerkungen über eine neue Alaunart und ein Bittersalz aus

Südafrika mit, welche Mineralkörper ihnen vor Kurz von ihrem ehemaligen sehr geschätzten Zuhörer, He Hertzog, vom Vorgebirge der guten Hoffnung üb sandt worden.

Hr. Hofrath Hausmann berichtete zuvörderst n den von Hrn. Hertzog erhaltenen Notizen, über Vorkommen jener Salze, von denen er zugleich Ex plare vorzeigte, und knüpfte daran Bemerkungen ü ihre mineralogischen Beschaffenheiten und ihre muthm liche Entstehung. Hr. Hertzog fand beide Salze einer Reise in die östlichen Gegenden der Cap-Colo am Bosjesmansflusse, ungefähr unter 30° 30′ südlic Breite, 26° 40′ östlicher Länge von Greenwich, und engl. Meilen von der Küste, in einer etwa 200 F über dem Bette liegenden, 30 Fufs weit und 20 F tief in den Felsen sich erstreckenden, 7 Fufs hol Grotte, deren horizontalen Boden sie bilden. Die obe ungefähr ½ Fufs starke Lage besteht aus *Federal* von ausgezeichneter Schönheit. Er ist zart- und lan serig, indem die Länge der senkrecht gegen die Hau begränzungsebenen gerichteten Fasern wohl an 6 P ser Zoll beträgt. Sie sind theils gerade, theils gebog zuweilen stark gekrümmt, und dabei oft dünnstängl abgesondert. Das Faserige geht an einigen Stellen n einem Ende in das Dichte mit splittrigem Bruche üb Wie der Körper in der faserigen Gestalt grofse Ae lichkeit mit Fasergyps zeigt, so ist er in der letzte Abänderung dem dichten Gypse oder sogenannten A baster sehr ähnlich. Das Salz ist schneeweifs, du scheinend, selbst noch in Stücken von ½zölliger Stär Die faserige Varietät ist auf Flächen, die durch Reib noch nicht gelitten haben, stark seidenartig glänzend. I Glanz vermindert sich, wo das Faserige in das Dic übergeht, und verschwindet in der vollkommen dich Abänderung ganz. Lange und dünne Fasern sind st elastisch biegsam. Der Körper ist ziemlich spröde, u

n der Fasern sind stechend. Unmittelbar unter *laun* bildet *Bittersalz* eine etwa 1½ Zoll starke ieses Salz ist theils dünn-, theils dickstänglich ert; die abgesonderten Stücke sind meist gleich- seltener durcheinander laufend. Oft ist eine ur vierseitig-prismatischen Krystallisation wahr- ı. Die Länge der Stängel ist zum Theil der er Lage des Salzes gleich, indem sie rechtwink- ı die Hauptbegränzungsebenen stehen; zum Theil aber kürzer und durch eine Lage einer lockern, gen Masse getrennt, welche hin und wieder auch den einzelnen abgesonderten Stücken sich be- Die stärkeren Stücke des Salzes gestatten voll- Spaltungen. Der Bruch ist muschlig. In rei- ken ist das Salz weifs; in dünnen Stücken halb- tig, in stärkeren durchscheinend; es ist glasartig ziemlich spröde.

das Bittersalz begleitende Masse hat das Anse- r verwitterten Felsart. Sie ist erdig, zerreiblich, r noch deutliche Spuren von Schieferung. Sie grünlichweifse Farbe, ist matt, undurchsichtig, tig anzufühlen, und schwach an den Lippen hän- s werden einzelne zarte, silberweifse Glimmer- lkschuppen darin bemerkt, die der Schieferung liegen. Der Geschmack giebt einen Salzgehalt nen. Nach der von Hrn. Hofrath Stromeyer rgenommenen chemischen Prüfung sind darin ent- Kiesel- und Alaunerde in bedeutender Menge, ig Eisen, viel Mangan, und einige Procente Kalk kerde. Durch Wasser wird ausgezogen: viel , Gyps, Bittersalz, schwefelsaures Mangan, und r von schwefelsaurer Alaunerde.

Gestein, auf welchem das Bittersalz liegt, ist ein lockerer, körniger, schiefrig abgesonderter Quarz- blafs-grünlichgrauer Farbe, mit kleinen, silber- Glimmerschuppen. Er ist von salziger Substanz

ganz imprägnirt, die daraus efflorescirt und theils in Fl
ken, theils krustenartig an der Oberfläche erscheint. I
flockigen Theile bestehen aus Bittersalz, mit einem kl
nen Antheile von Alaun; die krustenartigen aus Ala
mit einem kleinen Gehalte von Bittersalz. Das Geste
welches das Bette des Flusses begränzt, ist ein fest
körniger Quarzfels, von rauchgrauer Farbe, mit einzeln
kleinen, silberweifsen Glimmerschuppen. Die Decke
Grotte, welche sich hinten bogenförmig schliefst, best
aus einem rostfarbenen, festen, groben Conglomera
in welchem hauptsächlich Quarzgeschiebe sich befind
welche durch Brauneisenstein verkittet sind. Hin u
wieder zeigen sich cubische Eindrücke von Schwef
kies, aus dessen Zersetzung vermuthlich das Eisenoxydh
drat hervorging. Nach der Angabe des Hrn. Hertz
kommt auch Braunstein in dem Conglomerate vor.

Die Gegend umher besteht aus Hügeln von 700 l
800 Fufs Höhe, welche von vielen tiefen Thälern dur
schnitten sind. Auf ihren Gipfeln findet sich dich
Kalkstein. Dieser ist im Bruche eben, in das Erd
neigend, mit einzelnen, sehr kleinen Blasenräumen; u
durchsichtig, matt, von licht-bräunlichgrauer Farbe, n
einzelnen, schmalen, dunkler gefärbten, wellenförmig
verwaschenen Streifen. Nach der Untersuchung des H
Hofrath Stromeyer enthält er eine geringe Beimischu
von kohlensaurer Magnesia und Spuren von Mangan u
Eisen. Es kommen zugleich grofse, wohlerhaltene, fossi
Austerschalen vor. Aehnliche Muscheln fand Hr. Hertz
auf der oberen Fläche der sogenannten Grashügel (Gr
Ruggens) zwischen Uitenhage und Enon, in weit ausg
dehnten, 2 bis 3 Fufs tief niedergehenden Ablagerung
Sie werden in dortiger Gegend zum Kalkbrennen benutz

Vermuthlich gehört der beschriebene Kalkstein, neb
den Ostraciten, einer sehr jungen, tertiären Formation a
und ohne Zweifel ist das erwähnte, tiefer liegende Eise
conglomerat, welches in den Gegenden der Cap-Col

nie sehr verbreitet zu seyn scheint, ebenfalls ein tertiäres Gebilde. Der Quarzfels an dem Bosjesmansflusse ist dagegen nach aller Wahrscheinlichkeit weit älter, worüber aber freilich für jetzt nichts Näheres anzugeben ist. Ueber die Erstreckung der Lagen des Alauns und Bittersalzes geben die erhaltenen Nachrichten ebenfalls keinen Aufschlufs. Es ist indessen wohl nicht unwahrscheinlich, dafs ihr Vorkommen beschränkt und ganz local ist. Auch dürfte sich Manches für die Vermuthung anführen lassen, dafs jene Salze später als die sie umgebenden Steinmassen entstanden sind. Dafs sie sich nicht aus einer Wasserbedeckung, durch Verdunstung des Lösungsmittels, krystallinisch abgesetzt haben, scheint dadurch bewiesen zu werden, dafs das leichter auflösliche Salz die *untere* Lage ausmacht. Vielleicht bot die Zersetzung von Schwefelkies im Conglomerat die Schwefelsäure dar, welche sich mit den Basen verband, die sie in der oben beschriebenen, lockeren, zwischen dem Conglomerate und dem Quarzfels befindlichen Masse antraf. Merkwürdig ist es, dafs sich das Bittersalz in einer so scharf von dem Alaun gesonderten Lage ausgebildet hat. Auch ist es auffallend, dafs beide Salze ganz frei von Eisen sind, da doch das in unmittelbarer Berührung damit stehende Conglomerat so reich an Eisenoxydhydrat ist. Das in der oberen, lockeren Quarzfelslage enthaltene Salz ist ohne Zweifel erst nach der Entstehung der Salzdecke, durch Tagewasser, welche etwas davon auflösten, hineingeführt.

Aus der von dem Hrn. Hofrath Stromeyer mit dem *Federalaun* aus Südafrika angestellten Analyse ergab sich, dafs derselbe eine neue, bisher noch unbekannte Alaunart bilde, in welcher die schwefelsaure Alaunerde mit schwefelsaurem Manganoxyd und schwefelsaurer Magnesia zu Alaun verbunden vorkommt.

Aus 100 Theilen dieses Alauns wurden nämlich erhalten:

Alaunerde	11,515	oder	schwefels. Alaunerde	38,398
Magnesia	3,690		schwefels. Magnesia	10,820
Manganoxyd	2,167		schwefels. Mangan	4,597
Schwefelsäure	36,770		Wasser	45,739
Wasser	45,739		Chlorkalium	0,205
Chlorkalium	0,205			99,759
	100,086			

Dieser Analyse zufolge, kommen die schwefelsaure Magnesia und das schwefelsaure Mangan in diesem Salze genau in eben dem Verhältnisse mit der schwefelsauren Alaunerde verbunden vor, wie das schwefelsaure Kali, Natron und Ammoniak in dem Kali-, Natron- und Ammoniakalaun, und da auch der Gehalt an Krystallwasser in demselben dem der genannten Alaunarten vollkommen entspricht, so kann kein Zweifel darüber obwalten, daſs sich die aufgefundenen Bestandtheile dieses Federalauns im Zustande einer wahren chemischen Verbindung, und nicht in dem einer bloſsen Auflösung, mit einander vereinigt befinden, und man wird daher diesen Alaun als einen *Mangan-Magnesia-Alaun* zu unterscheiden haben.

Das Vorkommen von schwefelsaurem Mangan in diesem Alaun ist für denselben um so ausgezeichneter, weil dieses Salz noch in keiner der bis jetzt untersuchten Alaunarten angetroffen worden ist. Schwefelsaure Magnesia ist zwar schon in einigen Alaunarten gefunden worden, indessen nur in sehr geringer Menge, und kommt daher höchst wahrscheinlich in denselben nur in Auflösung vor, so daſs auch dieses Salz in dem Südafrikanischen Alaun zuerst als wirklicher Bestandtheil dieses Doppelsalzes beobachtet wird.

Ungeachtet des schwefelsauren Mangangehaltes ist dieser Alaun, wie schon bemerkt, durchaus frei von aller Beimischung von schwefelsaurem Eisenoxydul, und die empfindlichsten Reagentien haben in dessen Auflösung nicht die geringste Spur eines Eisengehalts erkennen lassen.

Bei dieser Gelegenheit ist von dem Hrn. Hofrath

tromeyer auch der in dem Braunkohlenlager bei schermig in Böhmen vorkommende Alaun einer neuen nalyse unterworfen worden, weil derselbe nach den er- en Untersuchungen des Professors Ficinus ein Mag- sia-Alaun seyn sollte. Die mit demselben angestell- n Versuche haben indessen nur einige Tausendtheile hwefelsaure Magnesia darin auffinden lassen, und die esultate der Analysen von Lampadius und Gruner, elchen zufolge dieser Alaun ein Ammoniakalaun ist, llkommen bestätigt.

In 100 Theilen desselben wurden nämlich gefunden:

launerde	11,602	oder	schwefels. Alaunerde	38,688
mmoniak	3,721		schwefels. Ammoniak	12,478
agnesia	0,115		schwefels. Magnesia	0,337
hwefelsäure	36,065		Wasser	48,390
Vasser	48,390			99,893
	99,893			

Das mit dem südafrikanischen Alaun vorkommende *ittersalz* zeichnet sich in seiner Mischung durch ei- en namhaften Gehalt an schwefelsaurem Mangan aus, ist er ebenfalls vollkommen eisenfrei, und enthält auch cht die geringste Beimischung von schwefelsaurer Alaun- de, welches wegen der Nähe, in der dieses Salz sich ndet, gewifs sehr auffallend ist.

100 Theile dieses Bittersalzes enthalten:

agnesia	14,579	oder	schwefels. Magnesia	42,654
anganoxyd	3,616		schwefels. Mangan	7,667
hwefelsäure	32,258		Wasser	49,243
Vasser	49,243			99,564
	99,696			

asselbe enthält also, dieser Analyse zufolge, auf 7 Aequi- lente schwefelsaurer Magnesia 1 Aequivalent schwefel- ures Mangan.

Die Untersuchung dieses Bittersalzes hat den Herrn ofrath Stromeyer veranlafst, noch einige andere be- nders ausgezeichnete und ihm von Hrn. Hofrath Haus- ann gütigst mitgetheilte natürliche Bittersalze zu ana-

lysiren, deren Mischungsbestimmungen von ihm ebenfalls der Königl. Societät vorgelegt worden sind.

Die noch untersuchten Bittersalze sind:

1) *Das Haarsalz von Idria.*

Dasselbe ist zwar schon von Klaproth einer Analyse unterworfen worden, indessen beschränkt sich dessen Untersuchung nur darauf, zu zeigen, daſs es kein Federalaun sey, wofür man es gehalten hatte, sondern ein natürliches Bittersalz.

Nach der mit demselben angestellten Analyse ist dessen Gehalt in 100 Theilen:

Magnesia	16,389
Eisenoxydul	0,226
Schwefelsäure	32,303
Wasser	50,934
	99,852.

2) *Das bei Calatayud in Arragonien in ausgezeichnet schönen, langen, seidenglänzenden Nadeln gefundene Bittersalz.*

Von diesem Bittersalze besitzen wir schon Untersuchungen von Gonzales und Garcia de Theran und von Thomson. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, daſs das von Vogel untersuchte und angeblich in Catalonien gefundene Bittersalz mit diesem identisch ist. Da indessen die Resultate dieser Untersuchungen sehr von einander abweichen, und nach Thomson dieses Salz 1,35 Proc. schwefelsaures Natron enthalten soll, welches weder nach den Versuchen der spanischen Chemiker, noch nach denen von Vogel darin vorkommt, so schien eine Wiederholung der Analyse dieses Salzes wünschenswerth zu seyn. Durch diese hat sich nun ergeben, daſs dieses Bittersalz weder Glaubersalz enthält, noch sonst eine andere Substanz demselben beigemischt ist, und daſs sich dasselbe mithin von allen übrigen natürlich vorkommenden und bis jetzt untersuchten Bittersalzen durch seine völlige Reinheit sehr auffallend unterscheidet.

Dasselbe fand sich in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

Magnesia	16,495
Schwefelsäure	31,899
Wasser	51,202
	99,596.

3) *Das stalactitisch zu Neusohl in Böhmen vorkommende Bittersalz.*

Dasselbe zeichnet sich durch eine blafs rosenrothe Farbe aus, die es, wie schon frühere Versuche nachgewiesen haben, einem geringen Gehalt an schwefelsaurem Kobalt verdankt. Auch kommt darin etwas schwefelsaures Kupfer, Mangan und Eisenoxydul vor. Besonders ist es aber noch dadurch merkwürdig, dafs es einige Procente mechanisch eingeschlossenes Wasser enthält, welches in kleinen, darin vorkommenden Höhlen enthalten zu seyn scheint. Dieserwegen wird dieses Bittersalz auch beim Zerreiben feucht.

Der mit diesem Bittersalze vorgenommenen Analyse zufolge besteht dasselbe in 100 Theilen aus:

Magnesia	15,314
Kobaltoxyd	0,688
Kupferoxyd	0,382
Manganoxyd	0,343
Eisenoxydul	0,092
Schwefelsäure	31,372
Wasser	51,700
	99,891

oder aus:

schwefelsaurer Magnesia	44,906
schwefelsaurem Kobaltoxyd	1,422
schwefelsaurem Kupferoxyd	0,764
schwefelsaurem Manganoxyd	0,725
schwefelsaurem Eisenoxydul	0,197
Krystallwasser	48,600
Mechanisch eingeschlossenem Wasser	3,100
	99,714.

XXXIV. *Analyse einer schwefelsauren Thonerde von Pasto; von Hrn.* B o u s s i n g a u l t.

(*Ann. de chim. et de phys.* T. 52. *p.* 348.)

Als ich mich im Krater des Vulkans von Pasto befand, um die Producte desselben zu studiren, sammelten die mich begleitenden Indianer mit Begierde eine salzige Substanz, die an ihrem Geschmack leicht für ein Thonerdesalz zu erkennen war. In der That war es Alaun, und meine Begleiter versorgten sich reichlich damit, um es in der Färberei zu gebrauchen. Jeder Einwohner der Stadt Pasto besitzt nämlich in seinem Hause eine Fabrik von Wollenstoffen, und oft findet sich in einem und demselben Gemache vereinigt eine Küche, eine Schlafkammer, ein Webestuhl und eine Färberei.

Die *Ruanos* oder *Punchos* der Peruaner, die alten von den spanischen Amerikanern angenommenen Kleidungen der Incas, sind ein ziemlich ausgebreiteter Gegenstand der Fabrikation in der Provinz los Pastos. Das Ansehen dieser Fabrikate ist übrigens wohlbegründet, und man mufs gestehen, dafs, in Bezug auf Dauerhaftigkeit und Lebhaftigkeit der Farben, die Indianer von Pasto nicht weit hinter den europäischen Färbern zurückstehen. Die Pastusos bereiten ihr Roth aus der Cochenille, welche sie auf den Cactus von Penipe und Riobamba sammeln. Ihr Blau erhalten sie vom Indig, und ihr Gelb von einer in dem Lande sehr gemeinen krautartigen Pflanze. Die chemischen Agentien, welche in diesen kleinen Werkstätten gebraucht werden, sind: Aschenlauge, Saft von wilden Citronen (*limones sutiles*), Schwefelsäure und Alaun.

Die Schwefelsäure bereiteten sie aus vulcanischem Schwefel und dem Salpeter, welcher in der trocknen

szeit aus den bimsteinartigen Geröllen, mit denen
Boden am Fufse des Cotopaxi bedeckt ist, wie durch
erei auswittert. Die Bewohner des niedlichen Dor-
uano, zwei Lieues nördlich von Riobamba, sind fast
tlich Schwefelsäurefabrikanten. Ich hatte die gröfste
, die Erlaubnifs zum Besuche einer dieser Anstal-
zu erhalten. Die Verbrennung des Schwefels ge-
t in kleinen Bleikammern, von nicht mehr als zwei
rei Kubikmeter Rauminhalt. Der Eigner, welcher
Zutritt zu seiner Fabrik gestattete, war ein durch
Alter ehrwürdiger Mestize. Er sagte mir ernsthaft,
y ihm nach langjährigen Erfahrungen gelungen,
Fabrikation bis zu dem Grade zu vervollkommnen,
er das Pfund seiner Säure für Einen Piaster (etwa
haler) verkaufen könne.

Der Alaun, wie ich oben sagte, findet sich im Kra-
es Vulcans von Pasto, oft begleitet von Gyps, als
e Massen, die an dem von schweflichen Dämpfen
ssenen Trachytgestein sitzen. Er ist im Aeufsern
dem Alaun von Saldana ähnlich, welchen ich vor
n Jahren kennen lernte, wiewohl der letztere ein
anderes Vorkommen hat, sich nämlich im Ueber-
gebirge findet. Doch haben beide Alaune, wie man
ler folgenden Analyse sehen wird, eine ähnliche Zu-
ensetzung.

Nachdem einige Versuche, die ich nicht für nöthig
hier anzuführen, gezeigt hatten, dafs die schwefel-
Thonerde von Pasto nur Schwefelsäure, Thon-
Wasser und eine gewisse Menge fremdartiger un-
her Substanz enthielt, verfuhr ich folgendermafsen
er Analyse.

2,45 Grmm. schwefelsaurer Thonerde wurden gelöst,
i ein Rückstand von 0,18 Grmm. blieb. Die durch
oniak gefällte Thonerde wog 0,34 Grmm. Die Flüs-
t wurde zum Sieden gebracht, um das überschüssige
oniak zu vertreiben, dann mit Chlorbarium versetzt

und dadurch 2,35 Grmm. schwefelsauren Baryts = 0,81 Grmm. Schwefelsäure erhalten. Nachdem der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure gefällt und der schwefelsaure Baryt abfiltrirt worden war, wurde die saure Flüssigkeit eingetrocknet, und die Ammoniaksalze durch Feuer verjagt. Es blieb nur ein unwägbarer Rückstand, bestehend aus schwefelsaurem Kalk. Das Resultat der Analyse ist also:

Fremdartiges	0,18	abgesehen vom Fremdartigen, in 100	Schwefelsäure	35,68
Schwefelsäure	0,81		Thonerde	14,98
Thonerde	0,34		Wasser	49,34
Wasser	1,12			
Gyps	Spur			

Diese Zusammensetzung ist also dieselbe wie die der schwefelsauren Thonerde von Saldana [1]), und entspricht der Formel $\dddot{Al}\dddot{S}^3 + 18\dot{H}$.

XXXV. *Chemische Untersuchung über die Natur der aus den Vulcanen der Aequatorial-Zone Amerika's aufsteigenden Gase; von Herrn Boussingault.*

(Auszug aus den *Annal. de chim. et de phys. T.* 52. *p.* 5.)

Der mangelhafte und hypothetische Zustand unserer Kenntnisse von dem Ursprunge der vulcanischen Erscheinungen hat Hrn. B. Veranlassung gegeben, seinen für die Wissenschaft schon so vielfältig nützlichen Aufenthalt in der Andeskette zu einer näheren Untersuchung der gasigen Exhalationen der dortigen Vulcane zu benutzen, um dadurch richtigere Vorstellungen über die im Innern der Erde vorhandenen Substanzen und deren Antheil an den vulcanischen Vorgängen zu erlangen. Eine

1) Kommt auch nahe mit dem von H. Rose analysirten Salze überein. S. Annal. Bd. XXVII. S. 317.

speciellere Aufforderung zu einer solchen Untersuchung wurde ihm das Erdbeben, welches Neu-Granada am 16. November 1827, Abends 6 Uhr, betraf und furchtbar verwüstete. Diefs Erdbeben nämlich zeichnete sich nicht nur dadurch aus, dafs es 5 Minuten lang anhielt, und dafs ihm mit wunderbarer Regelmäfsigkeit von 30 zu 30 Sekunden heftige Detonationen folgten, welche im ganzen Caucathale gehört wurden, sondern auch noch durch den Umstand, dafs unzweideutige Anzeigen von Gasentwicklungen beobachtet wurden. An mehren Orten bekam die Erde Risse, aus welchen Gase mit Heftigkeit hervorströmten; hie und da fand man Ratten und Schlangen in ihren Schlupfwinkeln im Zustande der Asphyxie, und der Magdalenen- wie der Caucaflufs führten mehre Stunden lang schlammige Massen mit sich, die einen unerträglichen Geruch nach Schwefelwasserstoff ausstiefsen. Alles Erscheinungen, welche darauf hinwiesen, dafs Gasentwicklungen die Ursache dieses furchtbaren Ereignisses gewesen seyen.

Die Vulcane, deren Gase Hr. B. untersuchte, liegen sämmtlich zwischen 5° N. B. und dem Aequator, und ihre Krater durchbrechen den Trachytkamm der in ihren Gipfeln fast immer bis zu der Region des ewigen Schnees aufsteigenden Andeskette. Die Auffangung der Gase geschah in mit Wasser gefüllten Röhren, die des Wasserdampfs in leeren Flaschen. Die Gase wurden durch Aetzkalilauge auf Kohlensäure, und durch Bleizuckerlösung auf Schwefelwasserstoff geprüft, und die von diesen Reagentien bewirkten Absorptionen beobachtet. Der dabei bleibende Rückstand wurde, wegen eines möglichen Wasserstoffgehalts, der indefs niemals aufzufinden war, im Phosphoreudiometer geprüft, und, wenn der Sauerstoffgehalt mit dem der atmosphärischen Luft stimmte, was meist immer der Fall war, als atmosphärische Luft angesehen. Die Gase und das aus der Condensation des Dampfs erhaltene Wasser, wurden mit Silberlösung

geprüft, aber niemals eine Trübung erhalten, woraus hervorgeht, daſs unter den Exhalationen der Aequatorialvulcane Amerika's kein Chlorwasserstoffgas vorhanden ist.

Folgendes enthält das Wichtigste aus den Einzelnheiten der Untersuchung.

Vulcan von Tolima, unter 4° 35′ N. B. und 76° 40′ W. L. von Paris, etwa 3 Lieues nördlich vom Städtchen Ibagué, 5500 Meter hoch, gegenwärtig fast erloschen, aber noch am 12. März 1595 die ganze Provinz Mariquita durch einen Ausbruch verwüstend. Der Ort, wo Hr. B. die Gase auffing, 4300 Meter über dem Meere, war vermuthlich ein alter Krater, denn der Boden bestand aus einem ziemlich dicken Schlamm, von schwarzer Farbe und voller Schwefelstücken, aus dessen Rissen ein unsichtbarer Dampf von 50° C. hervordrang. Zufolge der chemischen Untersuchung bestand diese Exhalation aus *Wasserdampf,* ohne Spur von Chlorwasserstoffsäure, und aus einem permanenten Gasgemisch, worin 0,14 *Kohlensäure* und 0,001 *Schwefelwasserstoff* gefunden wurden. (Die rückständigen 0,859 bestanden wohl aus atmosphärischer Luft; es ist indeſs nicht gesagt, ob diese von dem Vulcan ausgehaucht wurden, oder, wenn auch nur theilweise, durch die Manipulation der Auffangung mit in die Gasröhre kamen. *P.*)

Solfatara (*El Azufral*) *von Quindiu,* auf dem waldigen Bergrücken, der die Thäler des Magdalenen- und des Caucaflusses scheidet, am Fuſse des Tolima, 2300 Meter unter dessen Gipfel. Aus dem Thonschiefer, der den Schwefel dieser Solfatara einschlieſst, und unstreitig den, nicht weit davon, bei Agua caliente, zu Tage kommenden Trachyt zur nächsten Unterlage hat, dringen beständig Gase hervor, die wegen ihrer Schädlichkeit für die Arbeiter nicht gestatten, den Schwefelgruben eine groſse Tiefe zu geben. Diese Gase erwiesen sich als bestehend aus: 0,95 *Kohlensäure,* 0,04 *atmosphärischer Luft* und 0,001 *Schwefelwasserstoff*; sie dringen mit gröſserer

Schnelligkeit als die auf dem Tolima hervor, besitzen aber dennoch nur eine Temperatur von 19 bis 20° C., noch nicht ganz die der freien Luft, die zur Zeit der Untersuchung 22° C. betrug; sie erregen eine sehr merkwürdige Wärmeempfindung in dem Körper, so daſs man bei dem Aufenthalte in den Schwefelgruben glauben sollte, die Temperatur wäre daselbst mindestens 40° C.; indeſs war ihre Temperatur ehemals wirklich höher, denn Hr. v. Humboldt fand sie im Jahre 1801 gleich 48° C. Uebrigens bewirken die Gase auch ein Prickeln in den Augen, und die Arbeiter in den Gruben haben meistens ein schwaches Gesicht.

Vulcan von Puracé, unter 2° 20′ N. B. und 79° 0′ W. L. von Paris, nach Caldas 5184 Meter hoch. Der Ort, wo Hr. B. sein Laboratorium aufschlug, Azufral del Boqueron genannt, lag 4359 Meter über dem Meere, der Boden war heiſs, und unter seinen Füſsen hörte man ein Geräusch, wie wenn eine groſse Wassermasse im Sieden begriffen wäre. Aus einer Spalte von etwa einem Fuſs im Durchmesser, drang mit Heftigkeit ein Strom Wasserdampf hervor, dessen Temperatur 86°5 C. betrug. Dieser Temperatur ist sehr nahe der Siedepunkt unter dem am Beobachtungsorte stattfindenden Luftdrucke von 459 Millimeter Quecksilber, und Hr. B. hält es demnach für sehr wahrscheinlich, daſs das Wasser, welches man kochen hört, reines Wasser sey, denn wenn es Salze gelöst enthielte, müſste sein Dampf nothwendig eine viel höhere Temperatur besitzen. Der verdichtete Dampf gab, abgerechnet eine geringe, an freier Luft bald verschwindende Beimengung von Schwefelwasserstoff, reines Wasser. Selbst als der Dampf in eine Kalilösung geleitet ward, konnte mit Silberlösung keine Chlorwasserstoffsäure entdeckt werden. Das Gas, bei dessen Auffangung wegen des heftigen Ausströmens das Eindringen einer kleinen Menge atmosphärischer Luft trotz aller Sorgfalt nicht zu vermeiden war, enthielt 0,85

Kohlensäure, der Rückstand, mit Phosphor untersucht, nur atmosphärische Luft, kein Wasserstoffgas [1]).

Vulcan von Pasto, unter 1° N. B. und 79° 44' W. L., dicht bei der Stadt gleiches Namens, nach B's. Messungen 4100 Meter hoch. Er macht häufig Ausbrüche, wirft glühende Felsblöcke von beträchtlicher Masse bis zu grofsen Höhen empor (die beim Niederfallen die 5 bis 6 Fufs tiefen und 4 bis 5 Fufs weiten Löcher verursachen sollen, die man häufig an seinem Abhange findet, und wirklich auf ihrem Boden einen stark verschlackten Trachytblock sehen lassen), gewöhnlich unter heftigem unterirdischen Donner (Bramidos), ohne indefs anders als sehr selten die Erde zu erschüttern. Von seinen Abhängen stürzen sich Bäche herab, deren Wasser sauer ist, und wie das des Rio vinagre schmeckt. Der Beobachtungsort des Hrn. B. lag in einer ungeheuren Spalte, die, 3 bis 400 Meter lang, von SW. nach NO. streicht, von zwei anstehenden Trachytmauern eingefafst wird, und mit Felsblöcken und Geröllen angefüllt ist. Hier, wo man beständig ein schreckenerregendes, unterirdisches Gebrülle hört, dringt der Dampf unter heftigem Zischen, der Anzeige einer starken Compression, zwischen den Steinen hervor. Ein ungeheurer Felsblock, auf welchem Hr. B. stand, war in steter Bewegung. Der Dampf besafs am Austritt aus einer Spalte die Temperatur 102° C., während der Siedepunkt unter

1) Hr. B. erwähnt hierbei noch des Schwefels, mit dem der Boden, aus dessen Spalten die Gase hervorströmen, bedeckt ist. Dieser Schwefel findet sich in krystallinischen Massen, die aus durchsichtigen Nadeln bestehen, an den Steinen, welche auf dem Boden zerstreut umherliegen. Er bildet sich fortdauernd; man braucht nur ein Stück Holz einige Tage auf dem Boden des Azufral liegen zu lassen, um es mit Schwefelkrystallen bedeckt zu finden. Diese Verflüchtigung des Schwefels, bei einer so niederen Temperatur als 86°,50, ist nicht leicht zu erklären. Vielleicht, meint Hr. B., rührt die Bildung des Schwefels von einer langsamen Verbrennung des Schwefelwasserstoffgases her.

lem Barometerstand daselbst, 472 Millimeter, nur 86 bis 17° C. betragen würde; er mufste also offenbar im Innern ler Erde comprimirt seyn. Zinn oder Wismuth, das an Eisendrähten in die Spalten gesteckt wurde, schmolz, Blei aber nicht; die Temperatur in den Spalten lag also wischen 256 und 334° C. Der condensirte Wasserdampf eigte keine Spur von Säure. Das Gas, welches an der rwähnten Stelle, wegen der grofsen Hitze, nicht unteracht werden konnte, und daher an einer Stelle, aus der er Dampf nur mit 90°,5 C. hervorströmte, aufgefangen urde, enthielt 0,78 *Kohlensäure* und eine unbestimmare Menge *Schwefelwasserstoff*; der Rückstand war tmosphärische Luft. Auch am Vulcan von Pasto ist der chwefel häufig.

Vulcan von Tuquères, nahe unter dem Aequator, der Provinz los Pastos, bei der Stadt Tuqueres, die 107 Meter über dem Meere liegt. Dieser Berg bietet ie erstaunlichsten Farbencontraste dar. Ein ziemlich rofser See auf ihm, in einer Höhe von 3908 Meter über em Meere, hat so grünes Wasser, dafs man es kaum ir Wasser hält; ringsumher erhebt sich eine fast circlrunde Mauer von Trachyt, dessen Farbe plötzlich aus chwarz in Weifs, aus Weifs in Roth u. s. w. übergeht. n der Ostseite dieses Sees, dessen Wasser etwas schwelsaure Thonerde enthält, steigt ein Dom in die Höhe, ist gänzlich aus Schwefel bestehend, und nach allen Sein zerborsten und mit Fumarolen versehen, die einen ehr starken Geruch nach Schwefelwasserstoff aushauhen. Am Fufse dieses Doms hatte das Wasser 27° C., Meter in den See hinein nur 10° C. Hr. B. richtete eine Aufmerksamkeit auf einen sehr stinkenden Dampftrom, der mit 86° C. Temperatur aus einer Spalte herordrang. Das aus der Condensation dieses Dampfs eraltene Wasser war frei von Chlorwasserstoffsäure. Das Gas, an Orten aufgefangen, wo eine geringere Hitze die vollständige Abhaltung der äufseren Luft gestattete, zeigte

sich bestehend aus 0,995 Kohlensäure und 0,005 Schwefelwasserstoff.

Vulcan von Cumbal, nahe unter dem Aequator, westlich von Cumbal, dem höchsten Dorfe in der Provinz los Pastos, das nach Hrn. B's Messungen 3219 Meter über dem Meere liegt. In einer Höhe von 4761 Meter traf Hr. B., umgeben von einem Eisgürtel, eine Art Kuppel an, aus der beständig stinkende Dämpfe hervordrangen. Etwas tiefer, westlich von diesem Punkte, in einem alten Krater, dessen Boden aus Schwefel und vulcanischem Schlamm bestand, strömten die Dämpfe noch reichlicher, und noch dickere Nebel bildend, hervor. Auch gab es hier kleinere Vertiefungen, in denen Schwefel fortwährend brannte, und beständig Wasserdampf herausdrang. Das aus der Condensation dieses Dampfes erhaltene Wasser war sauer, aber nur von schwefliger Säure, nicht von Chlorwasserstoffsäure. Das in der Nähe von Spalten, worin Schwefel brannte, aufgefangene Gas bestand gröfstentheils aus Kohlensäure und aus etwas schwefliger Säure; der Rückstand betrug nur 0,05 bis 0,08, und war, wie eine Prüfung mit Phosphor zeigte, fast reines *Stickgas*. Hr. B. hält dieses Stickgas jedoch nicht für ein Product des Vulcans von Cumbal, sondern für eine Folge der Gegenwart des schwefligsauren Gases, auch eines zufälligen Products, indem der Schwefel, wo er in hinreichend hoher Temperatur mit der Luft in Berührung kommt, verbrennt, und sie auf diese Art ihres Sauerstoffs beraubt. Eben davon leitet Hr. B. die Abwesenheit des Schwefelwasserstoffgases her. In den höher gelegenen Theilen, da, wo die Temperatur der Spalten nicht 85° C. überschreitet, trifft man dagegen in den Exhalationen weder Stickgas noch schwefligsaures Gas an, sondern blofs Kohlensäure, der 0,001 Schwefelwasserstoffgas beigemengt ist.

Alle Anstrengungen, welche Hr. B. machte, seine Untersuchung auf noch mehre Vulcane auszudehnen, wa-

ren ohne Erfolg. Der Rucupichincha, bei Quito, hat eine solche Lage, dafs man unmöglich seinen Krater erreichen kann. Doch gelang es Hrn. B., sich ihm so weit zu nähern, dafs er unterscheiden konnte, dieser Vulcan, der zu den Zeiten Bouguer's und La Condamine's vollkommen erloschen schien, sey jetzt (1831) in voller Thätigkeit. Dagegen sind, setzt Hr. B. hinzu, der Tunguragua und der Antisana, welche während der Reise des Hrn. v. Humboldt noch unzweideutige Zeichen ihrer Wirksamkeit gaben, jetzt im Zustande vollkommener Ruhe. Der Cotopaxi aber, der schon oft so grofse Verheerungen anrichtete, steht auch gegenwärtig noch in Flammen.

Aus dieser Untersuchung zieht Hr. Boussingault folgende Schlüsse:

1) Alle Vulcane der Aequatorialzone Amerika's hauchen dieselben Flüssigkeiten aus, nämlich: Wasserdampf in sehr grofser Menge, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und zuweilen Schwefeldampf.

2) Schwefligsaures Gas und Stickgas, die man in den Krateren jener Vulcane antrifft, müssen als zufällige Bestandtheile der Exhalationen angesehen werden.

3) Chlorwasserstoff-, Wasserstoff- und Stickgas finden sich nicht unter den gasigen Producten jener Vulcane.

Zusatz. Die Abwesenheit des chlorwasserstoffsauren Gases unter den Exhalationen der amerikanischen Vulcane ist sicher das wichtigste Resultat in Hrn. Boussingault's Abhandlung, denn, wenn andrerseits das Entweichen dieses Gases aus den italienischen Vulcanen, namentlich aus dem Vesuv, nach Monticelli's Zeugnifs (S. dessen und Covelli's Werk über den Vesuv, deutsche Uebersetzung S. 172.) und nach dem vielfältig constatirten Vorkommen salzsaurer Salze unter den Producten der Eruptionen, als erwiesen angesehen werden darf, so lernen wir daraus, dafs die gasigen Erzeugnisse

der Vulcane nicht überall dieselben sind, was denn nothwendig von Einflufs seyn mufs auf unsere Vorstellungen über den Ursprung der vulcanischen Erscheinungen. Bekanntlich hat Hr. Gay-Lussac gerade auf das Entweichen freier Salzsäure viel Gewicht gelegt, und gestützt darauf, die Hypothese aufgestellt, es seyen im Innern der Erde Silicium, Aluminium, Calcium und Eisen mit Chlor verbunden, würden durch hinunter gedrungenes Wasser zersetzt, und gäben dadurch Anlafs zur Entwicklung von Wärme und Chlorwasserstoffgas. (*Ann. de chim. et de phys. T.* XXII. p. 415.)

In Bezug hierauf verdient es wohl Erwähnung, dafs John Davy, welcher am 5. August 1831, in Begleitung des Capitain Wodehouse, die ephemere Insel Ferdinandea (S. diese Ann. Bd. XXIV. S. 65.) besuchte, zur Zeit, als der Ausbruch daselbst noch ziemlich lebhaft war, in dem aufsteigenden dicken, weifsen Dampf keine Spur von Salzsäure, salzsaurem Ammoniak, Borsäure oder Fluorborsäure auffinden konnte. Einmal war er ganz in den Dampf eingehüllt, so dafs ihm vollständige Finsternifs umgab; aus Furcht, der Dampf möge schädlich für die Respirationsorgane seyn, hielt er eine Zeitlang den Athem an, überzeugte sich jedoch bald, dafs derselbe nicht im Geringsten auf die Brust fiel, also nichts als Wasserdampf war. Das Gas, von welchem Capitain Wodehouse zwei Flaschen voll aufgefangen hatte (und wahrscheinlich aus dem Wasser in den Krateren aufgestiegen war) zeigte sich bestehend aus: Kohlensäure (der Hauptsache nach), Stickgas, etwas Sauerstoff und eine geringe Spur von Schwefelwasserstoff. Von Kohlenwasserstoff, was nach einer Angabe in der Malteser Zeitung entwichen seyn sollte, war keine Spur zu finden. Dagegen räumt Hr. D. auf das Zeugnifs einiger bei der Eruption Anwesenden ein, dafs man bei derselben schwefligsaures Gas verspürt habe.

J. Davy untersuchte auch bei dieser Gelegenheit

das Wasser, welches in den beiden damals auf der Insel vorhandenen Krateren befindlich war. Capitain Wodehouse hatte es geschöpft, und die Temperatur desselben in den Krateren gleich 200° F. gefunden. Er überbrachte Hrn. D. drei Proben von Wasser, eine aus dem kleineren und die beiden andern aus dem gröfseren Krater. Das specifische Gewicht des ersteren war 1,057, das der letzteren 1,069 und 1,070. Alle drei Proben waren geruchlos, und, wenn sich der darin schwebende braune Satz abgelagert hatte, auch ganz klar und farblos. Das Abgelagerte bestand aus einem braunen ockerähnlichen Pulver, einem feinen schwärzlichen Staub, und aus Fasern, ähnlich Pflanzenfibern. Keine Spur von kohlensaurem oder schwefelsaurem Kalk konnte darin entdeckt werden, dagegen eine geringe Spur von Schwefel. Das braune Pulver war Eisenoxyd, das schwarze dagegen sehr feine vulcanische Asche (Eisenoxydul); die Fasern liefsen sich vor dem Löthrohr verbrennen, und waren, nach D's Vermuthung, die Ueberreste von dem in den Krater gerathenen Tang; dieselben Fasern fanden sich auch in der, auf der Insel gesammelten Asche. Das Wasser aus dem kleineren Krater hinterliefs 8,6, das aus dem gröfseren 10,6 Proc. Salzrückstand. Das Wasser aller drei Proben unterschied sich deutlich von dem des mittelländischen Meeres, nicht durch seine hauptsächlichsten Salzbestandtheile, sondern durch einen beträchtlicheren Gehalt an schwefelsaurem Kalk, ferner durch einen geringen Gehalt an Alaunerde, Eisenoxyd und einer sehr geringen Spur von Manganoxyd (wahrscheinlich sämmtlich in Verbindung mit Salzsäure oder Schwefelsäure), und endlich durch einen bedeutenden Antheil von unterschwefligsaurer Kalk- und Talkerde. Freie Säure oder freies Alkali, Salpetersäure, irgend ein Kali- oder Ammoniaksalz, Brom oder Jod konnten nicht entdeckt werden.

Meerwasser, welches in der Nähe des Vulcans und

an mehren Punkten zwischen Girgenti und Gozo geschöpft worden war, hatte ein specifisches Gewicht von 1,0287 bei 75° F., gab 4,33 bis 4,46 Proc. Salzrückstand und zeigte eine geringe Spur von Schwefel und eine noch unbedeutendere von Jod.

Von der sogenannten vulcanischen Asche sagt Hr. D. nur, dafs sie viel Augit enthalte, und sehr dem porösen Basalt oder der gewöhnlichen Lava vom Aetna und Vesuv gleiche. Ihr specifisches Gewicht schwankte von 2,07 bis 2,75; selbst die sehr leichte, auf dem Meere umherschwimmende, hatte gepülvert ein specifisches Gewicht = 2,64. Beide Arten brausten nicht mit Säuren und liefsen sich vor dem Löthrohre leicht zu einem schwarzen oder dunkelgrünen Glase schmelzen. Eine vorläufige Untersuchung ergab als Bestandtheile der Asche: Alaunerde, Kalk, Magnesia, Kieselerde und Eisenoxydul ohne Kali, mit einer Beimengung der Bestandtheile des Meerwassers, und einer schwachen Spur Schwefel.

Aus dem Gesammten seiner Untersuchung (enthalten in den *Phil. Transact. f.* 1832. *pt.* II. *p.* 237 und 251) schliefst Hr. J. Davy, es werde dadurch die von seinem Bruder H. Davy in den „*Consolations in Travel*“ ausgesprochene Meinung bestätigt, dafs die vulcanischen Erscheinungen ganz einfach Wirkungen der durch die Expansion von Dampf und Gas aus dem Innern der Erde hervorgedrängten feurig flüssigen Substanzen seyen. Mit dieser Hypothese kommt nahe die überein, welche Guibourt in den *Annal. de chim. et de phys. T.* 47. *p.* 39. aufgestellt hat, und welche gleichfalls das durch Risse in die Erde, bis zu ihrem feurig flüssigen Kern, eingedrungene Wasser als Hauptursache der vulcanischen Vorgänge betrachtet.

XXXVI. *Ungewöhnliche Sternschnuppen-Erscheinung.*

Die folgenden Nachrichten, wiewohl nicht so verbürgt, dafs man ihnen in dem Detail vollen Glauben beimessen könnte, sind doch sicher der Erwähnung werth, da sie uns aus der transatlantischen Welt eine meteorische Erscheinung kennen lehren, welche in ihrem Character grofse Aehnlichkeit mit der im Jahre 1832 im ganzen mittleren Europa sichtbaren gehabt zu haben scheint [1]), und, wunderbar genug, mit dieser und der vor 35 Jahren von Hrn. v. Humboldt in Cumana beobachteten, hinsichtlich des Jahrestages, fast zusammenfällt. Alle drei Phänomene erschienen nämlich im November, das von Hrn. v. Humboldt wahrgenommene in der Nacht vom 11. auf den 12. (1799), das europäische in der vom 12. auf den 13. (1832) und das, von dem die folgenden Berichte Kunde geben, gleichfalls in der Nacht vom 12. zum 13. November, aber 1833. Die erste dieser Nachrichten ist aus dem Temps vom 21. December 1833 entlehnt, die beiden andern aus der Preufs. Staatszeitung.

Die Zeitungen der Vereinigten Staaten sind voll von Beschreibungen meteorischer Erscheinungen, welche an vielen Punkten, von Boston bis Richmond, in Virginien, gesehen wurden. Ein Einwohner von Acqualkanunc (New-Jersey) berichtet folgendes.

Am verwichenen 13. November, gegen 5 Uhr Morgens, wurde ich von meiner Tochter geweckt, welche mir sagte, dafs Feuer vom Himmel niederschösse und die Sterne herabzustürzen schienen. Ich ging eilends in's Freie, und sah zu meinem grofsen Erstaunen unzählbare Meteore vom Himmel herunterfallen; ihre Gröfse ging von der einer Erbse bis zu der einer Nufs; ihre Farbe war roth, blau oder weifs; die rothen und blauen schie-

1) S. Annal. Bd. XXIX. S. 447.

nen sich mit gröſserer Schnelligkeit zu bewegen un nen helleren Glanz zu verbreiten. Ihre Richtung von S. nach NNO.; es herrschte ein mäſsiger Süd Wind, so daſs diese leuchtenden Körper sich senk gegen die Richtung des Windes zu bewegen schi Ihr Fall geschah unter verschiedenartigen Neigungen, nahe wie der von Schneeflocken, allein ihre Bewe war rasch, und ihr schnell vorübergehendes Licht erl 4 bis 5 Fuſs von der Erde.

Mehr als einmal sah ich sie hohe Gegenstände fen, allein ich fand, ungeachtet der sorgfältigsten N forschungen, keine Spur des Contacts. Mehre kamen etwa auf 1 Fuſs zu mir heran; ein einziger schien mein Gesicht zu berühren, allein er zersprang (*écl* ohne wahrnehmbaren Geruch. Ich kann keine be Idee von der Gesammtheit dieses Lichtregens geben daſs ich ihn mit dem allmäligen Anfang eines Schne vergleiche [1]). Die voluminösesten dieser Meteore sprangen (*éclataient*) gewöhnlich in einer beträchtli Höhe, und lieſsen hinter sich eine bläuliche, nebelähn Wolke, die langsam in der Atmosphäre verschwand

Am 13. dieses, in den frühesten Morgenstunden man an mehren Orten der vereinigten Staaten, nam lich zu Alexandria und Baltimore, eine seltene Lu scheinung wahrgenommen. Es fuhren nämlich eine raume Zeit hindurch, von 12 Uhr bis zum hellen T licht, eine Anzahl glänzender Sternschnuppen vom Z aus nach allen Richtungen des Horizonts, so daſs überall, wohin man auch sah, stets 6 bis 8 derselbe blickte. Einige davon waren sehr groſs und hatten e leuchtenden Schweif hinter sich, der sich wenigstens 45 Grad des Himmelsgewölbes erstreckte. Zuweilen der Himmel ganz von feurigem Glanz erfüllt, und die dieſs Phänomen gesehen haben, können nicht g die Pracht desselben schildern. (Aus einem Schreiben New-York, datirt den 17. November 1833.)

Auch zu Halifax, in Neu-Schottland, war der I mel am 13. November 1833, Morgens, wie von e Feuersbrunst erleuchtet, und dabei wolkenfrei.

1) Darnach allein zu urtheilen, sollte man glauben, das Phän wäre ein leuchtender Schneefall gewesen, wie man ihn unt dern vor Jahren am Lochawe See in Schottland beob hat (Annal. Bd. IV. S. 363); aber damit lassen sich schw die übrigen Umstände vereinbaren. P

1834. ANNALEN №. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

XXXVII. *Ueber die Gewinnung von Iridium und Osmium aus dem Platinrückstand;* *von F. Wöhler.*

Der schwarze, pulverförmige Rückstand, der bei der Auflösung des Platinerzes in Königswasser ungelöst zurückbleibt, enthält bekanntlich als wesentlichsten Bestandtheil Osmium-Iridium, und wahrscheinlich eine nicht unbedeutende Menge pulverförmigen, freien Iridiums. Aus diesem Rückstand die beiden letzteren Metalle abgeschieden zu erhalten, war bisher umständlich und schwierig, sowohl wegen der schwierigen Zersetzbarkeit des Osmiums-Iridiums, als auch wegen der vorherrschenden Menge fremder Mineralien, namentlich des Titaneisens, die ihm beigemengt sind. Die Auffindung einer leicht und wohlfeil ausführbaren Zersetzungsmethode dieses Platinrückstandes war daher um so mehr wünschenswerth, als sich diese Substanz gegenwärtig an den Orten, wo Platin im Grofsen verarbeitet wird, in grofser Menge angesammelt haben mag, und eine leichtere Gewinnung des Iridiums besonders, vielleicht eine nützliche Verwendungsweise dieses, dem Platin so ähnlichen Metalles veranlassen kann. Es war dabei vorzüglich wichtig, ein Mittel zu finden, wodurch allein Osmium und Iridium ausgezogen würden, das Titaneisen aber unangegriffen zurückbliebe; denn da sich die kleinen Körner des letzteren nicht mechanisch, weder durch Schlämmen, noch vermittelst eines Magnets abscheiden lassen, so würde auch bei sonstiger Anwendbarkeit dieser Methode, die Einmischung der grofsen Menge von Eisen und Titansäure die Scheidung sehr erschwert haben. Das Verfahren, welches ich im Folgenden beschreiben will, scheint mir diesen An-

forderungen sehr genügend zu entsprechen, und möcht selbst im Grofsen ohne Schwierigkeit ausführbar seyı Es gründet sich auf eine von Berzelius entdeckte Mɛ thode, das selbst im Königswasser unlösliche Iridium i aufgelösten, und zur Darstellung anderer Verbindunge geeigneten Zustand zu versetzen, nämlich durch Erhitze eines Gemenges von Iridium und Chlornatrium in Chlor gas. — Mit dem Platinrückstand verfährt man folgen dermafsen:

Man vermischt diesen Rückstand [1]) mit seinem glei chen Gewichte verknisterten und fein geriebenen Koch salzes. Dieses Gemenge füllt man in eine weite un lange Glasröhre, am besten von grünem Glas (im Gro fsen würde man Röhren von gebranntem Thon anwen den können). Diese legt man durch einen Röhrenofen wozu sich der, welchen Liebig bei den organische

1) Ihn fein zu reiben ist unnöthig. Mineralogen aber werden ihr Mühe belohnt finden, wenn sie vorher diesen Rückstand auf ei Papier ausbreiten und die gröfseren Blättchen und Körner vo Osmium-Iridium aussuchen, zumal da diese, selbst bei der obi gen Behandlungsweise, nur oberflächlich angegriffen und verlo ren gehen würden. — Es verdient ferner Aufmerksamkeit, daf sich unter diesen Metallkörnern welche befinden müssen, di eine, in Königswasser unlösliche Legirung von *Gold*, wahrschein lich mit Iridium oder Osmium, sind. Wenigstens bekam ic bei einem Versuche, aus dem nach dem obigen Verfahren da gestellten Iridium, eine nicht unbeträchtliche Menge Goldes. B den folgenden, mit neuen Antheilen Rückstandes angestellte Operationen, konnte ich aber nie wieder die geringste Spur vo Gold entdecken, woraus zu schliefsen ist, dafs sich zufällig i der ersten Probe ein Korn einer solchen, wahrscheinlich se sparsam vorkommenden Goldlegirung befunden habe. Endli ist zu bemerken, dafs in dem Platinerz auch etwas *Silber* en halten seyn mufs. Denn der von mir angewandte Platinrüc stand, der von amerikanischem Platinerz herstammt, enthielt ei nicht unbedeutende Menge Chlorsilber, welches sich durch A moniak ausziehen liefs, — eine Operation, der man diesen Rüc stand vor der weitern Verarbeitung, zur Wegschaffung und G winnung des Silbers, unterwerfen mufs.

Analysen anwendet, am besten eignet. Das eine Ende der Röhre setzt man mit einem Chlorentwicklungs-Apparate in Verbindung, und an das andere fügt man einen kleinen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen, tubulirten Ballon, welcher zur Aufnahme der absublimirenden Osmiumsäure dient. Die Ableitungsröhre wird in ein Gefäfs mit verdünntem Ammoniak geführt, worin sich die weiter fortgeführten Antheile der Osmiumsäure auflösen. — Unter die Röhre legt man alsdann ihrer ganzen Länge nach glühende Kohlen, so dafs das Gemenge, mit dem sie bis zu etwa $\frac{3}{4}$ ihres Queerdurchmessers gefüllt ist, in schwaches Glühen kommt. Nun läfst man die Chlorentwicklung beginnen, und das Gas in einem nicht zu starken Strom über die Masse streichen. Es wird davon in so grofser Menge und so vollständig absorbirt, dafs in der ersten Zeit keine Blase in das Ammoniak übergeht. Wenn diefs in stärkerem Grade zu geschehen anfängt, was, bei Anwendung von 100 Grm. Platinrückstand, nach etwa 2 Stunden der Fall ist, so ist die Operation beendigt; man läfst den Apparat erkalten und nimmt ihn aus einander.

Der Vorgang bei dieser Operation besteht darin, dafs sich Chloriridiumnatrium und Chlorosmiumnatrium bilden, die beide in Wasser lösliche Salze sind, und dafs das Titaneisen unangegriffen, also unlöslich bleibt. Durch die Feuchtigkeit des Chlorgases aber scheint das Chlorosmium beständig wieder in der Art zersetzt zu werden, dafs sich Chlorwasserstoffsäure und Osmiumsäure bilden, während metallisches Osmium abgeschieden und von Neuem der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt wird. Auch findet man gewöhnlich im vordern Theile der Röhre eine gewisse Menge tiefgrünes oder rothes Chlorosmium. So viel ist gewifs, dafs man den gröfsten Theil des Osmiums als Osmiumsäure abgeschieden erhält. — Dem weiteren Verfahren, beide Metalle zu isoliren, liegen nun eben-

falls die neueren Angaben von Berzelius zu Grund (Vergl. diese Annalen Bd. XIII. S. 467., XV. 208.)

Der gröfsere Theil der Osmiumsäure hat sich i einer schönen Krystallisation in dem kleinen Ballon al gesetzt. Will man sie als solche aufbewahren, so e wärmt man den verkorkten Ballon gelinde, und läfst si geschmolzen in eine genau verschliefsbare Flasche, ode in eine Glasröhre, die man nachher zuschmilzt, abfliefsen Hierbei beobachte man aber die gröfste Vorsicht; den es möchte wohl keine Substanz mehr geben, die, in s geringer Menge der Luft beigemischt, auf eine heftiger und nachtheiligere Art auf Augen und Athmungsorgan wirkte, wie das Gas der Osmiumsäure. — Nichts is leichter, als diesen merkwürdigen Körper wieder krystal lisirt zu erhalten. Stellt man das Gefäfs, worin sie ent halten ist, an ein Fenster, oder überhaupt so, dafs e auf einer Seite nur ganz wenig abgekühlt wird, so su blimirt sich die Säure, gleich dem Kampher, von eine Stelle zur andern, und meistens in wohl ausgebildeten oft bedeutend langen Krystallen.

Das Ammoniak, welches mehr oder weniger Osmium säure aufgenommen, und sich dadurch gelb gefärbt hat versetzt man mit noch etwas Salmiak und kohlensauren Natron, verdampft zur Trockne und erhitzt die Salzmass in einer Glasretorte bis zum schwachen Glühen. Hier bei wird das Osmium zu Metall reducirt, welches bein Behandeln der Masse mit Wasser als ein schwarzes Pul ver zurückbleibt. Man wäscht es aus und trocknet es Auf dieselbe Art kann man auch die Osmiumsäure in Ballon reduciren, nachdem man sie in Ammoniak aufge löst hat.

Der mit Chlor behandelte Inhalt der Röhre ist schwac zusammengesintert. Indem man die ganze Röhre in e nen hohen Cylinder voll Wasser stellt, sondert sich d Masse leicht ab, und löst sich alles Lösliche auf. Ma erhält eine tief braunrothe Auflösung von Iridium-Do

pelsalz. Sie riecht stark nach Osmiumsäure, die von zersetztem Chlorosmium herrührt. Man decantirt die ganze Flüssigkeit von dem unangegriffenen Rückstand, der hauptsächlich aus Titaneisensand besteht, und worin man nur noch die vorhanden gewesenen gröfseren Blättchen von Osmium-Iridium bemerkt. Die abgegossene Flüssigkeit unterwirft man der Destillation, um die darin enthaltene Osmiumsäure zu gewinnen, indem man die Dämpfe in verdünntem Ammoniak auffängt. Wenn ungefähr die Hälfte der Flüssigkeitsmasse, d. h. alle Osmiumsäure, übergegangen ist, unterbricht man die Destillation und filtrirt die Flüssigkeit.

Hierauf wird sie in einer Schale zum Abdampfen über Feuer gestellt, und während dessen nach und nach mit kohlensaurem Natron, und zwar mit einem Ueberschufs desselben, versetzt, wobei sich ein Anfangs brauner, beim weiteren Einkochen bläulichschwarz werdender Niederschlag bildet. Die eingetrocknete schwarze Masse wird in einem hessischen Tiegel schwach geglüht, und nach dem Erkalten mit heifsem Wasser ausgezogen. Hierbei bleibt ein kohlenschwarzes Pulver zurück, welches hauptsächlich aus Iridiumsesquioxydul ($\ddot{\text{I}}\text{r}$) besteht. Man wäscht es aus und trocknet es. Die davon abfiltrirte Salzlösung wird weggegossen, denn sie enthält, aufser Kochsalz und kohlensaurem Natron, nur etwas chromsaures Alkali, wodurch sie gelb gefärbt ist.

Das Iridiumsesquioxydul enthält, aufser etwas Osmium, dessen Entfernung eine besondere Behandlung erfordern würde, namentlich noch Eisenoxyd. Man legt es in eine lange Glasröhre und leitet Wasserstoffgas darüber. Gewöhnlich wird es von selbst glühend, und reducirt sich ohne Anwendung äufserer Wärme. Am sichersten aber ist es, unter die Röhre glühende Kohlen zu legen, und das Oxyd so lange im Wasserstoffgase schwach glühend zu erhalten, als sich Wasser bildet.

Das so erhaltene metallische Iridium ist ein schwar-

zes Pulver. Es enthält viel kaustisches Natron, welches mit dem Sesquioxydul chemisch verbunden war, und sich nun durch Wasser ausziehen läfst. Man übergiefst es mit concentrirter Salzsäure und digerirt es damit, wodurch das Eisen ausgezogen wird. Nach dem Auswaschen legt man das Metallpulver mit dem Filtrum zwischen dicke Lagen von Löschpapier, und prefst es vermittelst einer starken Schraubenpresse mehrere Stunden lang so stark wie möglich zusammen. Nachdem man den erhaltenen Kuchen langsam völlig ausgetrocknet hat, legt man ihn ganz oder in gröfsere Stücke zerbrochen in einen Tiegel, und setzt ihn einem heftigen Gebläsefeuer aus. Auf diese Art erhält man das Iridium in einer ganzen, ziemlich festen, politurfähigen, grauen Masse.

In diesem Zustande kann man es auch unmittelbar aus dem noch eisenhaltigen Sesquioxydul erhalten, wenn man es noch feucht zu einem Kuchen stark zusammenprefst, und diesen einem heftigen Gebläsefeuer aussetzt. Dann aber erfordert es eine lange anhaltende Digestion mit Königswasser, um alles Eisen auszuziehen, mit dem sich zugleich auch etwas Iridium, und wenn dieses silberhaltig war, auch Silber auflöst.

Auf noch kürzerem Wege erhält man metallisches Iridium, wenn man die Auflösung vom Chloriridiumnatrium zur Trockne verdunstet, und die Salzmasse einer starken Rothglühhitze aussetzt, so dafs sie schmilzt, und Chlornatrium sich zu verflüchtigen anfängt. Das Iridium wird dabei vollständig reducirt, und bleibt beim Auflösen der Salzmasse in Wasser als ein schweres, graues oder schwarzes Metallpulver zurück. Es ist aber nicht rein, und möchte wohl, wegen seines dichteren Zustandes, durch Behandlung mit Säuren nicht vollständig von Eisen zu befreien seyn.

Palladium ist in der Auflösung des Chloriridiumnatriums, so wie sie nach dieser Methode erhalten wird, nicht enthalten, und wie es scheint auch kein Rhodium.

Salmiak oder Chlorkalium, darin bis zur Sättigung aufgelöst, schlagen nur den kleinen Theil des Iridiums nieder, selbst wenn man die Auflösung, um alles Iridiumsalz in Chlorid zu verwandeln, vorher mit Chlor gesättigt hat. Setzt man das mit Chlorkaliumlösung gewaschene röthlichschwarze Kaliumiridiumchlorid in einem hessischen Tiegel so lange einer heftigen Weifsglühhitze aus, bis sich alles Chlorkalium verflüchtigt hat, so bleibt reines Iridium als ein aus glänzenden, krystallinischen Metallschuppen bestehendes lockeres Skelett zurück.

Bei der Behandlung des Platinrückstandes mit Chlor und Kochsalz verliert er im Durchschnitt 25 bis 30 Proc. an Gewicht. Nach einer einmaligen Behandlung ist er aber noch keinesweges erschöpft. Unterwirft man ihn, mit seinem halben Gewicht Kochsalz vermischt, noch einmal demselben Verfahren, so verliert er nochmals 5 bis 7 Proc. seines Gewichts, und man erhält neue Quantitäten von Iridium- und Osmium-Verbindungen. Nach der ersten Behandlung und nach der Ausziehung mit Wasser, enthält er deutlich pulverförmiges metallisches Osmium beigemengt, welches sich durch die Einwirkung des Wassers auf Chlorosmium abgeschieden hat.

Hr. Booth aus Philadelphia, der gegenwärtig in meinem Laboratorium arbeitet, und mir bei diesen Versuchen sehr hülfreiche Hand leistete, hat bei dieser Gelegenheit ein *Cyaniridiumkalium* entdeckt. Er erhielt es nach der, von L. Gmelin für das entsprechende Platinsalz angegebenen Methode, nämlich durch sehr schwaches, aber längeres Glühen eines Gemenges von wasserfreiem Kaliumeisencyanür mit Iridiumpulver. Es mufs diefs, bei abgehaltenem Luftzutritt, am besten in einem kleinen Kolben geschehen, denn sonst fängt das Gemenge, so wie es bis zu einem gewissen Grade erhitzt ist, Feuer und verbrennt. Man zerreibt die zusammengesinterte Masse und zieht sie mit heifsem Wasser aus. Beim Verdunsten der fast farblosen Lösung schiefst gewöhnlich

zuerst noch etwas Kaliumeisencyanür an, und zuletzt krystallisirt das Iridiumsalz.

Das Cyaniridiumkalium (vermuthlich Kaliumiridium-*cyanür*) krystallisirt in langen, vierseitigen Prismen, die gewöhnlich dem Gyps ähnliche Zwillingskrystalle sind, wie der einspringende Winkel an ihren Endflächen zeigt. Die Krystalle sind vollkommen farblos und klar, und haben nicht das merkwürdige Farbenspiel von Blau und Gelb, wie das entsprechende Platinsalz. In Wasser sind sie leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die Auflösung wird nicht durch Salzsäure gefällt. Sie enthalten kein Wasser. Beim Erhitzen verknistern sie stark und werden dann schwarz. Stärker erhitzt schmelzen sie, und das Iridium scheidet sich ab, indem es öfters die Glasfläche mit einem Metallspiegel überkleidet.

Das dem Kaliumeisencyanür überschüssig zugesetzte Iridium, welches nach dem Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser zurückbleibt, hat viel Eisen und Kohle aufgenommen. Es ist nun so entzündlich geworden, dafs es sich an einem Punkte anzünden läfst, und sich die Verbrennung, wie bei einem Pyrophor, durch die ganze Masse von selbst fortsetzt. Das Eisen läfst sich nachher durch Digestion mit concentrirter Salzsäure ausziehen.

XXXVIII. *Ueber die Zusammensetzung der Mekon- und Metamekonsäure* (*Robiquet's Paramekonsäure*)[1]; *von* Justus Liebig.

Ich verdanke der Gefälligkeit des Hrn. Robiquet eine kleine Quantität der von ihm in dem Opium zuerst genau charakterisirten, so merkwürdigen Säuren, und ich benutzte sie, um durch die Analyse derselben einige Zweifel über

1) S. Annal. Bd. XXVII. S. 670 und 678.

ihre Zusammensetzung zu heben, welche die aufmerksame Beachtung der Entstehung der einen Säure aus der andern, wohl einem Jeden eingeflöfst haben wird.

In der That ergaben sich aus meinen Versuchen Resultate, welche nicht allein bewiesen, dafs beide Säuren nicht isomerisch sind, sondern die auch die Entstehung der einen Säure aus der andern ganz befriedigend erklärten. Ich benachrichtigte Hrn. Robiquet von meinen Versuchen, und entschlofs mich nicht eher zu ihrer Bekanntmachung, als bis dieser ausgezeichnete Gelehrte, der durch körperliche Leiden am Selbstarbeiten gehindert ist, durch Wiederholung seiner früheren Analysen sich die Ueberzeugung verschafft hätte, dafs durch einen Fehler in dem Wasserstoffgehalte dieser Substanzen, seine Analysen unrichtig geworden sind. Auch in dieser Hinsicht hat sich die Wichtigkeit der Anwendung der kleinen Luftpumpe des Hrn. Gay-Lussac und ihre Unentbehrlichkeit in der organischen Analyse zu erkennen gegeben.

Aufser der Mekonsäure des Hrn. Robiquet habe ich noch eine andere Portion analysirt, die ich selbst aus mekonsaurem Kalk, den ich der Güte des Herrn Merck verdankte, dargestellt hatte. Ich habe der Darstellung der Mekonsäure nichts hinzuzufügen; der Weg, den Hr. Robiquet angegeben hat, liefert sie frei von fremden Substanzen. Die Mekonsäure, so wie der saure mekonsaure Kalk, lassen sich durch Blutkohle sehr gut entfärben; allein Hr. Robiquet hat schon darauf aufmerksam gemacht, dafs beide eine aufserordentliche Neigung haben, eine sehr innige Verbindung mit der Kohle einzugehen. Man verliert den gröfsten Theil der Mekonsäure, wenn man nicht die Kohle, die zum Entfärben gedient hat, zuletzt durch Kochen mit kohlensaurem Kali ausziehen würde.

Da die beiden Mekonsäuren nicht, wie man aus früheren Analysen geschlossen hatte, gleiche Zusammen-

setzung besitzen, so kommt der einen Mekonsäure, die durch Kochen mit Wasser aus der andern entsteht, der Name: *Paramekonsäure*, nicht mehr zu. Ich habe sie einstweilen, bis sich ein besserer Name findet, *Metamekonsäure* genannt.

Wenn man eine Auflösung von Mekonsäure in Wasser anhaltend im Kochen erhält, so entwickelt sich reine Kohlensäure, und es bildet sich eine extractartige Materie, welche die Auflösung zuletzt dunkelbraun oder schwarz färbt. Uebergiefst man krystallisirte Mekonsäure mit Wasser und erhitzt die Mischung zum Sieden, so sieht man, dafs das Wasser, was die Mekonsäure umgiebt, bei der ersten Einwirkung des Feuers sich citronengelb färbt, ohne dafs sich Kohlensäure entwickelt; bei fortgesetztem Kochen wird die Mischung trübe und dunkelbraun, aber die Menge der sich entwickelnden Kohlensäure ist ohne Vergleich geringer, als wenn man krystallisirte Mekonsäure mit rauchender Salzsäure kocht. Im letzteren Falle, und auch, wenn man ein mekonsaures Salz durch kochende Salzsäure zersetzt, entsteht von der Entwicklung der Kohlensäure ein Aufschäumen, wie bei der Zersetzung eines kohlensauren Salzes, aber die Bildung der extractartigen Materie bleibt alsdann gänzlich aus; man erhält Metamekonsäure, die kaum gefärbt, und nur dann etwas röthlich erscheint, wenn die angewendete Salzsäure Spuren von Eisen enthielt.

Die Entstehung dieser braunen Materie ist also nicht unmittelbar an die Bildung der Metamekonsäure gebunden, sie ist unstreitig ein Product der Zersetzung der Mekonsäure, das aber in keiner Beziehung zur Zusammensetzung der Metamekonsäure steht, denn diese entsteht unter beiderlei Umständen und mit vollkommen gleichen Eigenschaften.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die krystallisirte Mekonsäure in dem, Bd. 27 S. 679 d. Annal. beschriebenen Apparate bei 100° bis 120° entwässert; 2,566 Grm.

verloren 0,549 Wasser; diefs giebt 21 Proc., was mit dem Versuch von Robiquet übereinstimmt.

I. 0,805 Grmm. lief. fern. 1,226 Kohlens. u. 0,146 Wasser
II. 0,948 - - - 1,445 - - 0,181 -

Diefs giebt für ihre Zusammensetzung in 100 Theilen:

I.		II.
42,11181	—	42,1472 Kohlenstoff
2,01517	—	2,1214 Wasserstoff
55,87301	—	55,7313 Sauerstoff.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde mekonsaures Silberoxyd angewendet. Dieses Salz wird leicht erhalten, wenn man neutrales salpetersaures Silberoxyd mit einer wäfsrigen Auflösung von Mekonsäure vermischt. Man erhält einen blendend weifsen Niederschlag, der bei dem Auswaschen und Trocknen sich in glänzende krystallinische Blättchen verwandelt.

Ich habe bei einer andern Gelegenheit erwähnt, dafs dieses Salz in etwas concentrirter Salpetersäure sich klar auflöst, und dafs, wenn diese Auflösung erwärmt wird, nach einiger Zeit eine heftige Zersetzung unter Bildung eines käseähnlichen weifsen Niederschlags erfolgt. Dieser Niederschlag ist *reines Cyansilber*; trocken erhitzt schmilzt er, entwickelt reines Cyangas und hinterläfst metallisches Silber.

Das mekonsaure Silberoxyd für sich trocken erhitzt, hinterläfst unter schwachem Aufblähen glänzend weifses, metallisches Silber. 0,361 Grmm. gaben 0,179 Metall. Daraus ergiebt sich für das M. G. der Säure die Zahl 1274,2596. Berechnet man darauf die Zahlen der obigen Analysen, so hat man für die theoretische Zusammensetzung:

7 Atome	Kohlenstoff	535,059	—	42,460
4 -	Wasserstoff	24,936	—	1,979
7 -	Sauerstoff	700,000	—	55,561
		1259,995.		

Die Metamekonsäure verliert in der Wärme kein Krystallwasser, sie liefert durch Verbrennen mit Kupferoxyd folgende Resultate:

I. 0,403 Grmm. liefert. 0,677 Kohlensäure u. 0,095 Wasser
II. 0,517 - - 0,868 - - 0,129 -

Diefs giebt für 100 Theile:

I. 46,45	—	II. 46,37	Kohlenstoff
2,61	—	2,77	Wasserstoff
50,94	—	50,86	Sauerstoff.

0,217 Grmm. metamekonsaures Silberoxyd hinterliefsen nach der Calcination im Porzellantiegel 0,085 Silber; in einem zweiten Versuche lieferten 0,257 Silbersalz genau 0,100 Grmm. Metall. Für das Mischungsgewicht der Säure ergiebt sich für die erste Analyse die Zahl 1998, für die andere die Zahl 2021. Berechnet man auf diese Zahlen die Resultate der obigen Analysen, so erhält man für die theoretische Zusammensetzung:

				in 100 Th.
12 At.	Kohlenstoff	917,244	—	46,62
8 -	Wasserstoff	49,872	—	2,53
10 -	Sauerstoff	1000,000	—	50,85
		1967,116.		

Die Entstehung der Metamekonsäure aus der Mekonsäure ist nach der Zusammensetzung beider Säuren leicht zu erklären.

Wenn man von der Zusammensetzung der Mekonsäure

$7C + 4H + 7O$, abzieht

1 At. Kohlensäure $1C \quad + 2O$,

so bleibt $6C + 4H + 5O$, genau entsprechend einem halben Atom Metamekonsäure.

Diese Art der Zersetzung der Mekonsäure, bei welcher ihre Sättigungscapacität um die Hälfte vermindert wird, indem sie 1 Atom Kohlensäure verliert, ist sehr merkwürdig, und scheint auf ganz interessante Resultate bei einer näheren Untersuchung ihrer Verbindungen schlie-

sen zu lassen; ich bin lediglich durch Mangel an Substanz an weiteren Versuchen verhindert worden.

Die Mekonsäure bildet mit allen Basen schwerauflösliche, leichtkrystallisirbare Salze, nur mit dem Morphin geht sie eine Verbindung ein, die leichtlöslich und nicht krystallisirbar ist.

XXXIX. *Ueber die Wirkung des Kali's auf den Alkohol, und über die Natur der Lampensäure: von Hrn. Arthur Connell.*

(*Edinb. New philosoph. Journ. No.* 28. p. 231. Auszug.)

Die Bemerkung von Berzelius (Lehrbuch, Bd. III. S. 992.), dafs über die Wirkung des Kali's auf den Alkohol keine nähere Untersuchung vorhanden sey, bewog Hrn. Hefs vor einigen Jahren, eine solche vorzunehmen (Ferussac, *Bulletin Sect.* I. *T.* XV. *p.* 352.), und dabei fand derselbe, dafs diese Einwirkung mit einer starken Sauerstoffabsorption aus der Luft verbunden sey, dafs die Flüssigkeit unter stets zunehmender Bräunung ein dunkles Harz, aber kein kohlensaures Kali fallen lasse, und dafs der Rückstand von der nach vollendeter Einwirkung abgedampften Lösung, bei Auflösung in Wasser, (Ueber-) Sättigung mit Schwefelsäure und Destillation, keine Essigsäure liefere. Von dem Harze, das er auch mit Platinschwarz auf die von Liebig in diesen Annal., Bd. XVII. S. 105, angegebene Art bereitete, gab er einige seiner, indefs nicht ausgezeichneten Eigenschaften an, und überdiefs fand er, wie es scheint, dafs die erwähnte Einwirkung durch den absorbirten Sauerstoff bedingt werde, denn die geringe Menge des braunen Harzes, welche er in einer über Quecksilber abgesperrten, also vor dem Zutritt der Luft geschützten Auflösung von Aetzkali in Alkohol

sich bilden sah, kann von einem Luftgehalt des nicht ausgekochten Alkohols abgeleitet werden.

Veranlafst durch diese Angaben, hat Hr. Connell eine Untersuchung angestellt, deren Resultate hauptsächlich darin bestehen, dafs bei der Einwirkung des Kali's auf den Alkohol zwar keine Kohlensäure, dagegen aber (aufser Harz) nicht blofs, gegen Hefs, Essigsäure gebildet wird, sondern auch *Ameisensäure*. Als einfachstes Verfahren, diefs zu erweisen, giebt er Folgendes an: Man giefse eine alkoholische Aetzkalilösung auf den Boden einer grofsen Flasche, verschliefse diese nur durch Fliefspapier, und lasse sie acht bis zehn Tage stehen; dann giefse man die braune Lösung in eine flache Schale, lasse entweder in der Wärme, oder noch besser, in gewöhnlicher Temperatur den unzersetzten Alkohol davongehen, und dampfe sie nun zur Trockne, löse den Rückstand in Wasser, ohne das Harz abzuscheiden, dessen Absonderung mit Verlust der an das Kali gebundenen Säuren verknüpft seyn würde, setze zu der kalt gehaltenen Lösung Schwefelsäure hinzu und destillire. Das Destillat endlich sättige man mit Natron, dampfe die Lösung zweckmäfsig ein, und destillire sie nun abermals mit Schwefelsäure, wodurch man die Säuren im concentrirteren Zustande erhielt.

So erhalten, riecht das Destillat nach Essigsäure, entwickelt Kohlensäure aus kohlensaurem Kali, und bewirkt, mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erhitzt, unter gelindem Aufbrausen, eine Fällung von Quecksilber, in Gestalt eines grauen Pulvers. Dafs das Destillat wirklich ein Gemenge von Essigsäure und Ameisensäure sey, ermittelte Hr. C. durch Sättigung desselben mit Magnesia und mit kohlensaurem Bleioxyd, wobei sich die Ameisensäure, nach freiwilliger Abdampfung der neutralisirten Lösung, durch ihr in Krystallen anschiefsendes Magnesiasalz, oder durch ihr schwer löslicheres Bleisalz zu erkennen gab. Besonders gelang es mit dem

ioxyd, und wenn er das leicht löslichere essigsaure Blei-
yd von dem ameisauren getrennt hatte, konnte er durch
rsetzung des letzteren mit Schwefelsäure eine von Es-
säure freie Ameisensäure erhalten, die mit Magnesia
krystallisirbares Salz lieferte. Auch noch durch fol-
de Probe überzeugte er sich, dafs das Destillat ein
menge von Essig- und Ameisensäure sey. Reine Es-
äure mit Quecksilberoxyd gekocht, löst es unzersetzt
; reine Ameisensäure dagegen zersetzt es vollständig,
er Aufbrausen, zu metallischem Quecksilber. Kocht
n aber das Quecksilberoxyd mit einem Gemenge von
den Säuren, in welchen nur nicht die Ameisensäure
waltet, so erhält man blofs eine partielle Reduction,
l beim Erkalten schiefst essigsaures Quecksilberoxydul
Gerade so verhielt sich das obige Destillat.

Auch Hr. Connel überzeugte sich, dafs die obige
wirkung des Aetzkali's auf den Alkohol mit einer
erstoffabsorption verbunden ist, und dafs sie durch
itzen der Lösung und durch absichtliches Hineinlei-
von Luft in dieselbe (am besten mittelst einer, in
Tubularöffnung der die Lösung enthaltenden Retorte
gesteckten Röhre) sehr befördert wird, scheint aber
ht untersucht zu haben, ob bei gänzlicher Entfernung
Luft durchaus keine Wechselwirkung zwischen bei-
Stoffen eintritt.

Die obigen Resultate führten Hrn. C. auch zu einer
eren Untersuchung der *Lampensäure*, von der noch
erlich Döbereiner (d. Annal. Bd. XXIV. S. 608.)
auptet hat, sie sey weder Essig- noch Ameisensäure.
sich die Lampensäure zu verschaffen, setzte er ein
älchen voll Schwefeläther auf den Boden eines gro-
Bechers, hing in einem umgekehrten, ringsum über
Schale hinausragenden Glastrichter, an einem feinen
indraht, ein erbsengrofses und zuvor glühend gemach-
Stück Platinschwamm auf, liefs den Trichter so weit
b, dafs der Platinschwamm nur in geringer Höhe

über dem Aether schwebte, und setzte einen Helm au den Trichter. Der Platinschwamm blieb glühend, so lange Aether vorhanden war, und die Lampensäure flofs entweder condensirt an dem Trichter herab in den Becher, oder ging in den Helm über, wo sie ebenfalls verdichtet wurde.

Die so nach kurzer Zeit in reichlicher Menge erhaltene Säure gab, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhitzt, unter Aufbrausen einen Niederschlag von metallischem Quecksilber, dagegen mit Quecksilberoxyd gekocht, beim Erkalten eine reichliche Ablagerung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche letztere Reaction nach Hrn. Connell, das Daseyn der Essigsäure beweist. Von der Gegenwart der Ameisensäure überzeugte er sich überdiefs noch durch Sättigung der Lampensäure mit kohlensaurem Bleioxyd und zweckmäfsiges Eindampfen der Lösung. Er erhielt dadurch Krystalle, die nachdem das leichtlöslichere essigsaure Blei durch kaltes Wasser von ihnen fortgenommen war, mit Schwefelsäure destillirt, eine Säure gaben, welche mit Magnesia ein krystallisirbares Salz lieferte. Die Lampensäure ist also schliefst Hr. C., ein Gemenge von Essigsäure und Ameisensäure, und verdankt der letzteren ihre reducirende Eigenschaften.

Auch das Product der Destillation von Weingeist mit Braunstein und Schwefelsäure erkannte Hr. C. als ein Gemenge der beiden eben erwähnten Säuren, wie schon von L. Gmelin in diesen Annalen, Bd. XXVIII S. 508., angeführt und bestätigt worden ist.

1834. ANNALEN №. 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

XL. *Ueber das Elasticitätsmaafs krystallinischer Substanzen der homoëdrischen Abtheitheilung; von F. E. Neumann.*

Die Phänomene der Elasticität bei unkrystallinischen Substanzen sind von *einer*, für jede einzelne Substanz specifischen Constanten, ihrem Elasticitätsmaafs abhängig; bei krystallinischen Substanzen, und zwar bei denjenigen, bei welchen das Gesetz der innern Structurverschiedenheiten das einfachste, nämlich ein solches ist, dafs sämmtliche Cohäsionsverschiedenheiten symmetrisch vertheilt gegen drei auf einander senkrechte Ebenen sind, d. i. bei krystallinischen Substanzen der homoëdrischen Abtheilung, hängen den neuern theoretischen Untersuchungen zufolge, die Phänomene ihrer Elasticität ab von sechs untereinander unabhängigen Constanten; bei den übrigen krystallinischen Substanzen wächst mit der Unsymmetrie der Gestalten die Anzahl der Elasticitätsconstanten bis auf zwölf.

Experimentelle Untersuchungen über den numerischen Werth der Elasticitätsconstanten besitzen wir allein für unkrystallinische Substanzen, und die von verschiedenen Experimentatoren durch verschiedene Mittel erhaltenen Bestimmungen für feste Substanzen sind neuerlich, auf gemeinschaftliche Einzelnheiten reducirt, durch Lagerhielm zusammengestellt in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Elasticität etc. des Eisens [1]). Für krystallinische Substanzen fehlen ähnliche experimentelle Untersuchungen über den Werth der Elasticitätsconstanten gänzlich, und doch wären sie gerade hier von grofsem Interesse, wenn auch durch sie zunächst nur die einzige

1) Berzelius Jahresbericht, Jahrgang 8. S. 71. (Ann. XIII. 404.)

Frage entschieden würde, ob wirklich die Anzahl d
Constanten so groſs sey, als diejenige, worauf die th
retischen Untersuchungen führen, welche in Beziehu
auf die Cohäsionsverschiedenheiten nichts voraussetz
als die Symmetrie, welche durch die Gestalten gegeb
ist, — oder ob unter diesen Constanten der Theo
gewisse Relationen existiren, wodurch ihre Anzahl a
eine geringere zurückgeführt würde. Für die nähere Ken
niſs der allgemeinen Natur der krystallinischen Col
sionsverhältnisse würde dieſs ein sehr wichtiger Umsta
seyn. Solche experimentelle Untersuchungen sind ni
angestellt, theils weil der theoretische Zusammenhang d
Elasticitätsphänomene krystallinischer Substanzen unb
kannt war, also auch die Abhängigkeit derselben von d
Elasticitätsconstanten, theils wegen der Befürchtung, d
krystallinische Substanzen das Material zu dergleich
Untersuchungen nicht in der erforderlichen Ausdehnu
liefern möchten.

Ich werde hier die Gesetze einiger der einfachst
Elasticitätsphänomene geben, solcher, welche am meist
geeignet scheinen, die Mittel zur Bestimmung der Elas
citätsconstanten auch bei kleinen Dimensionen der
untersuchenden Substanz zu geben; ich werde jedo
mich hier beschränken auf solche krystallinische Substa
zen, deren Gestalten durch drei rechtwinkliche Eben
symmetrisch getheilt werden, d. i. zu der vollzählig
Abtheilung der regulären viergliedrigen, zwei- und zw
gliedrigen oder sechsgliedrigen Classe gehören.

Die Durchschnitte der drei symmetrisch theilend
Ebenen, d. i. die Krystallaxen oder Elasticitätsaxen s
len mit a, b, c bezeichnet werden. Wenn ein kryst
linischer Körper von beliebiger Form einem überall gl
chen, gegen seine Oberfläche senkrechten Drucke:
gemessen auf der Einheit der gedrückten Fläche, ausg
setzt wird, so findet in den drei Krystallaxen eine v
schiedene Zusammenziehung statt, ihre relative Richtu

aber bleibt unverändert; ihre ursprüngliche Längen a, b, c verwandeln sich in $a(1+M)$; $b(1+N)$, $c(1+P)$. Ein Theilchen, dessen Lage in Beziehung auf einen festen Punkt im Innern durch die drei Coordinaten x, y, z, die parallel mit den Krystallaxen, vor dem Druck bestimmt war, befindet sich während des Druckes an einem Orte, dessen Coordinaten sind: $x(1-M), y(1-N), z(1-P)$. Eine gerade Linie, deren Richtung vor dem Druck durch: $\frac{x}{a}+\frac{z}{\gamma}=0$, $\frac{y}{\beta}+\frac{z}{\gamma}=0$ war, ist während des Druck's durch

$$\frac{x}{\alpha(1-M)}+\frac{z}{\gamma(1-P)}=0, \frac{y}{\beta(1-N)}+\frac{z}{\gamma(1-P)}=0$$

bestimmt, und die Ebene im nicht comprimirten Zustande: $\frac{x}{\alpha}+\frac{y}{\beta}+\frac{z}{\gamma}=1$ bekommt während des Druckes die Lage:

$$\frac{x}{\alpha(1-M)}+\frac{y}{\beta(1-N)}+\frac{z}{\gamma(1-P)}=1.$$

Hieraus lassen sich die Contractionen in den verschiedenen Richtungen berechnen, so wie die Winkelveränderungen in den Neigungen der verschiedenen Richtungen und Ebenen. Die räumliche Contraction des Körpers ist, da M, N, P immer so klein sind, dafs nur ihre ersten Potenzen zu berücksichtigen sind, ausgedruckt durch: $M+N+P$. Bei unkrystallinischen Substanzen, so wie bei denjenigen, welche das reguläre Krystallsystem haben, ist $M=N=P$, bei den Substanzen des viergliedrigen oder sechsgliedrigen Systems sind zwei dieser Gröfsen unter sich gleich. Ich werde M, N, P die *Verkürzungen bei gleichem Druck nennen*; es sind wirkliche Verkürzungen, wenn sie negativ sind, aber Verlängerungen, wenn sie positiv sind. Es ist möglich, dafs die *Verkürzungen* bei gleichem Druck verschiedenen Vorzeichens sind, so dafs bei gleichem, von aufsen nach innen senkrecht wirkendem Druck, Verlängerungen in einigen Richtungen, Verkürzungen in andern eintreten, während gewisse Richtungen unverändert bleiben; ein

12*

solches Verhalten ist bei einigen krystallinischen Substanzen sogar mit groſser Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, weil es scheint, daſs die Gröſsen *M*, *N*, *P* unter einander in demselben Verhältniſs stehen müssen, wie die ungleichen Ausdehnungen in den drei Krystallaxen, welche durch eine Temperatur-Erhöhung hervorgebracht werden.

Die Verkürzungen bei gleichem Druck *M*, *N*, *P* hängen von andern Gröſsen ab, welche als die Elasticitäts-Constanten können angesehen werden, und von denen folgende Betrachtung eine anschauliche Vorstellung giebt. Man denke sich ein gerades rechtwinkliches Prisma aus einer krystallinischen Substanz geschnitten, dessen Kanten parallel den Krystallaxen sind, und bezeichne die gegen die Axe *a* senkrechten Seiten durch *A*, und die andern Seiten, welche senkrecht gegen *b* und *c* sind, mit *B* und *C*. Man comprimire dieses Prisma durch einen gegen die Seiten *A* senkrechten Druck: *D*, gemessen auf der Einheit der Fläche, während die Seiten *B* und *C* frei sind; es entsteht eine Verkürzung in der Richtung der Axe *a*, und zugleich treten Verkürzungen (oder Verlängerungen) in den Axen *b* und *c* ein, unter einander verschieden im Allgemeinen, und verschieden von der Verkürzung in der Axe *a*. Ich werde diese drei Gröſsen, nämlich die Verkürzung in *a* und die Verkürzung in *b* und *c* bezeichnen mit

$$M_a D, \ N_a D, \ P_a D.$$

Wenn der Druck senkrecht gegen die Seiten *B* gerichtet ist, so sollen die in *a*, *b*, *c* entstehenden Verkürzungen (oder Verlängerungen) bezeichnet werden mit:

$$M_b D, \ N_b D, \ P_b D,$$

und wenn die Compression in der Richtung der Axe *c* Statt findet, mit:

$$M_c D, \ N_c D, \ P_c D.$$

Der Werth der Gröſsen M_a, N_a, P_a ist derselbe, wenn statt des betrachteten geraden rechtwinklichen Prisma's ir-

gend ein gerader prismatischer Körper, dessen Grundflächen senkrecht auf a, und dessen Seiten entweder Ebenen parallel mit a sind, oder Theile von Cylinderflächen, deren Axen parallel mit a sind, in der Richtung der Axe a durch einen auf A senkrechten Druck comprimirt wird. Dasselbe gilt von den Gröfsen M_b, N_b P_b und den Gröfsen M_c, N_c, P_c, welche denselben Werth haben, wenn statt des geraden rechtwinklichen Prisma's prismatische Körper, deren Axen parallel mit b und mit c, in der Richtung ihrer Axen comprimirt werden.

Durch die neun Gröfsen $M_a \ldots$ $M_b \ldots$ $M_c \ldots$ sind die linearen Contractionen bei gleichem Druck, M, N, P, auf folgende Weise bestimmt:

(1)
$$M = M_a + M_b + M_c$$
$$N = N_a + N_b + N_c$$
$$P = P_a + P_b + P_c$$

Die neun Gröfsen $M_a \ldots$, $M_b \ldots$, $M_c \ldots$ können als die Elasticitäts-Constanten angesehen werden; ihre Anzahl reducirt sich aber mittelst des folgenden Theorem's auf sechs.

Die Verlängerung der Krystallaxe b, welche entsteht, wenn ein grader prismatischer Körper, dessen Axe parallel mit a, in der Richtung seiner Axe comprimirt wird, ist gleich der Verlängerung, welche a erfährt, wenn ein prismatischer Körper, dessen Axe parallel mit b in der Richtung von b comprimirt wird; dasselbe gilt von je zwei der Krystallaxen. Es ist also:

(2)
$$M_b = N_a, \; M_c = P_a, \; N_c = P_b.$$

Mittelst dieses Theorems ersieht man leicht aus (1), dafs die Verkürzung M der Axe a bei gleichem, gegen die ganze Oberfläche senkrechten Druck D, gleich ist der räumlichen Contraction, welche das vorher betrachtete gerade rechtwinkliche Prisma erfährt, wenn derselbe Druck D, immer gemessen auf der Einheit der Fläche, allein gegen die Seiten A wirkt; dasselbe gilt in Bezie-

hung auf die Axe b und die Seiten B, und in Beziehung auf die Axe c und die Seiten C. Es ist:

$$(3) \quad \begin{aligned} M &= M_a + N_a + P_a \\ N &= M_b + N_b + P_b \\ P &= M_c + N_c + P_c. \end{aligned}$$

Wenn die Gröfsen M, N, P verschiedenen Vorzeichens sind, so wird durch eine Compression des geraden rechtwinklichen Prisma in der Richtung einer der Krystallaxen eine Verkleinerung seines Volumens, in der Richtung einer andern Krystallaxe eine Vergröfserung seines Volumens hervorgebracht.

Die theoretischen Untersuchungen der Elasticität lassen diese Kraft entstehen aus den anziehenden und abstofsenden Kräften, welche auf ein Theilchen von seinen umgebenden Theilchen ausgeübt werden, deren Intensität zwischen je zwei Theilchen derselben Richtung proportional ist der Veränderung, welche ihre ursprüngliche Entfernung erlitten hat, und äufserst schnell mit dieser Entfernung selbst abnimmt. Die auf dieser Ansicht basirte theoretische Untersuchung führt für die krystallinischen Substanzen der homoëdrischen Abtheilung auf gewisse Constanten, welche ich in meiner Abhandlung über die doppelte Strahlenbrechung [1]) bezeichnet habe mit A, $A_{\prime}$, $A_{\prime\prime}$, B, C, D. Diese theoretischen Elasticitäts-Constanten hangen mit den durch M_a.. M_b.. M_c... bezeichneten Gröfsen durch folgende lineare Relationen zusammen:

$$(4) \quad \begin{aligned} -1 &= D M_a + A_{\prime\prime} N_a + A P_a \\ 0 &= A_{\prime\prime} M_a + C N_a + A_{\prime} P_a \\ 0 &= A M_a + A_{\prime} N_a + B P_a \end{aligned} \quad \Bigg| \quad \begin{aligned} 0 &= D M_b + A_{\prime\prime} N_b + A P_b \\ -1 &= A_{\prime\prime} M_b + C N_b + A_{\prime} P_b \\ 0 &= A M_b + A_{\prime} N_b + B P_b \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0 &= D M_c + A_{\prime\prime} N_c + A P_c \\ 0 &= A_{\prime\prime} M_c + C N_c + A_{\prime} P_c \\ -1 &= A M_c + A_{\prime} N_c + B P_c. \end{aligned}$$

Man hat also, wenn $T = BCD + 2AA_{\prime}A_{\prime\prime} - BA_{\prime\prime}^2 - CA^2 - DA_{\prime}^2$ gesetzt wird:

1) Poggendorff'r Annal. Bd. XXV. S. 424.

$$M_a = -\frac{BC - A_{\prime}^2}{T} \quad\Big|\quad M_b = N_a = -\frac{AA_{\prime} - BA_{\prime\prime}}{T}$$

$$N_b = -\frac{DB - A^2}{T} \quad\Big|\quad M_c = P_a = -\frac{A_{\prime}A_{\prime\prime} - CA}{T}$$

$$P_c = -\frac{CD - A_{\prime\prime}^2}{T} \quad\Big|\quad N_c = P_b = -\frac{AA_{\prime\prime} - DA_{\prime}}{T}$$

Will man diese Ausdrücke auf unkrystallinische Substanzen anwenden, so hat man, wie anderswo gezeigt ist [1]) $A = A_{\prime} = A_{\prime\prime} = \frac{1}{3}B = \frac{1}{3}C = \frac{1}{3}D = L$ zu setzen, und man erhält:

$$M_a = N_b = P_c = -\tfrac{2}{5}\frac{1}{L}\ ;\ M_b = N_a = M_c = \ldots\ldots = \tfrac{1}{10}\frac{1}{L}.$$

Das schöne von **Poisson** gegebene Theorem über die Dehnung elastischer Drähte, dafs bei einer bestimmten Verlängerung derselbe δ in den Queerdimensionen eine Verkürzung $\frac{1}{4}\delta$ eintritt, ist also unabhängig von den Dimensionen, und gilt von jedem geraden prismatischen Körper, wie grofs seine Queerdimensionen gegen die Längendimension auch seyen. Dasselbe gilt von dem ähnlichen Theorem, welches er in Beziehung auf dünne elastische Bleche gegeben hat, es gilt für jeden geraden prismatischen Körper.

Wenn irgend ein Körper von homogener Substanz, durch äufserlich angebrachte Druckkräfte auf eine beliebige Weise, jedoch so comprimirt wird, dafs keine Biegung eintreten kann, d. h., dafs alle Theile, welche ursprünglich in einer geraden Linie lagen, auch während der Compression in einer solchen liegen, so giebt es immer drei auf einander rechtwinkliche Richtungen, in welchen die gröfsten und kleinsten Verkürzungen statt gefunden haben, und deren relative Richtung unverändert geblieben ist. Dieser Satz ist unabhängig von den Cohäsionsverschiedenheiten. Die drei rechtwinklichen Richtungen heifsen: die *Druckaxen*; sie heifsen die *Haupt-Druckaxen*, wenn die Compression durch einen überall

1) Poggendorff's Annal. Bd. XXV. S. 425.

gleichen, gegen die Oberfläche senkrechten Druck hervorgebracht ist. Die Haupt-Druckaxen fallen bei den krystallinischen Substanzen der homoëdrischen Abtheilung mit den Krystallaxen oder Elasticitätsaxen zusammen, bei denjenigen Substanzen, deren Krystallformen zu den hemiëdrischen gehören, ist die Lage der Haupt-Druckaxen von dem Gesetz der Cohäsionsverschiedenheiten abhängig, und in Beziehung auf dieses Gesetz ein sehr wichtiger Umstand.

Wenn die Lage der Druckaxen gegeben ist, und ihre Verlängerungen (oder Verkürzungen) μ, ν, ω, sehr klein ist, so dafs nur die ersten Potenzen derselben zu berücksichtigen sind, so lassen sich die Verlängerungen jeder andern Richtung durch folgende Construction bestimmen. Man beschreibe eine Kugel mit dem Halbmesser 1, und um ihren Mittelpunkt die von Fresnel sogenannte Elasticitätsfläche: $\varrho^2 = (1+\mu)^2\alpha^2 + (1+\nu)^2\beta^2 + (1+\omega)^2\gamma^2$, wo ϱ der Radius vector, und α, β, γ die Cosinusse der Winkel sind, welche dieser mit den drei Druckaxen bildet, in denen die Verlängerungen μ, ν, ω sind. Das Stück dieses Radius vector, welches von der Kugelfläche und der Elasticitätsfläche abgeschnitten wird, ist die seiner Richtung entsprechende Verkürzung oder Verlängerung, je nachdem es innerhalb oder aufserhalb der Kugel liegt. Bezeichnet man diese Verkürzung in der Richtung des Radius vector ϱ mit $\frac{\Delta\varrho}{\varrho}$, so hat man

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho} = \mu\alpha^2 + \nu\beta^2 + \omega\gamma^2.$$

In jeder Ebene giebt es immer zwei auf einander senkrechte Richtungen, in welchen die gröfste und kleinste Verkürzung unter allen in dieser Ebene liegenden Richtungen statt gefunden hat, und deren relative Richtung unverändert geblieben ist. Zwei Ebenen giebt es immer, wenn alle drei Gröfsen μ, ν, ω verschieden sind, in welchen alle Richtungen eine gleich grofse Verkürzung e

litten haben, es sind diefs die beiden Kreisschnitte der Elasticitätsfläche.

Den einfachsten Ausdruck für die Winkelveränderung, welche in der Neigung zweier Ebenen durch die Compression hervorgebracht ist, erhält man, wenn die Lage dieser Flächen bezogen wird auf die Richtung der gröfsten oder kleinsten Verkürzung aller in der Ebene liegenden Richtungen, die senkrecht auf den beiden Ebenen steht, deren Winkelveränderung gefunden werden soll, d. i., in der krystallographischen Terminologie, auf den Richtungen der gröfsten und kleinsten Verkürzungen ihrer *Zonen-Ebene*. Es seyen μ' und μ'' diese gröfsten und kleinsten Verkürzungen, und es seyen die Ebenen deren Winkelveränderungen bestimmt werden sollen gegen die Richtung, welcher die Verkürzung μ'' entspricht, geneigt unter V' und V'', so dafs ihre Neigung unter einander ist $V'-V''$. Die Veränderung, welche dieser Winkel $V'-V''$ durch die Compression erleidet, werde mit ΔV bezeichnet, dann hat man:

(5) $\Delta V=[\mu'-\mu'']\sin(V'-V'')\cos(V'+V'')$

Die gröfste Winkelveränderung unter allen Ebenen derselben Zone (d. i. unter allen, deren Normalen in einer Ebene liegen) tritt ein, wenn der Factor von $(\mu'-\mu'')$ gleich 1 ist, d. i. wenn $V'=-V''=45^\circ$. Die gröfste Winkelveränderung tritt also ein bei demjenigen *rechtwinklichen* Flächenpaare, welches symmetrisch gegen die Richtungen der gröfsten und kleinsten Verkürzungen der Zonen-Ebene liegt. Diese gröfste Winkelveränderung ist $\mu'-\mu''$; die absolut gröfste Winkelveränderung findet also statt bei denjenigen beiden rechtwinklichen Flächen, welche gegen die gröfste und kleinste Axe der Elasticitätsfläche, durch welche die Verkürzungen der einzelnen Richtungen construirt sind, unter 45° geneigt sind. Es giebt zwei Ebenen, welche die Eigenschaft haben, dafs alle gegen sie senkrecht geneigten Ebenen ihre Neigungen unter einander unverändert erhalten, es sind dies

die beiden Kreisschnitte der Elasticitätsfläche. — Allgemein bleibt die rechtwinkliche Neigung der beiden Ebenen unverändert, welche parallel der beiden Richtungen der gröfsten und kleinsten Verkürzung ihrer Zonen-Ebene sind; unverändert erhalten ihre Neigungen alle Flächen derselben Zone, für welche $V' + V'' = 90^\circ$ ist.

Es werde die Lage der Theilchen irgend eines Körpers auf drei gegen einander rechtwinkliche Coordinaten x, y, z bezogen, und dieser werde einem beliebigen Druck unterworfen, jedoch so, dafs keine Biegung entsteht, wodurch kleine Verrückungen der Theilchen hervorgebracht werden, deren erste Potenzen nur zu berücksichtigen seyen: die Verkürzungen in der Richtung der Coordinaten x, y, z werden mit M, N, P bezeichnet; die Coordinaten sind während des Druckes nicht mehr rechtwinklich gegen einander geneigt; es werde der Cosinus des Winkels, den die Richtungen x, y während des Druckes mit einander leiden, durch p bezeichnet, d. i. $\cos(x, y) = p$ und eben so sey $\cos(x, z) = n$ und $\cos(y, z) = m$. Alsdann hat man für die Verkürzung $\frac{\Delta\varrho}{\varrho}$ der Richtung ϱ, welche mit den Coordinaten Axen x, y, z die Winkel bildete, deren Cosinusse α, β, γ sind:

$$(6) \qquad \frac{\Delta\varrho}{\varrho} = M\alpha^2 + N\beta^2 + P\gamma^2 + p\alpha\beta + n\alpha\gamma + m\beta\gamma.$$

Hieraus lassen sich diejenigen drei rechtwinklichen Richtungen, d. i. die Druckaxen, bestimmen, in welchen die Verkürzungen gröfste oder kleinste sind: ihre Lage hängt ab von einer cubischen Gleichung, welche lauter mögliche Wurzeln hat. Verbindet man mit (6) noch die Bedingung, dafs sämmtliche ϱ senkrecht auf einer Richtung stehen sollen, welche durch die Cosinusse A, B, C ihrer Neigung gegen die drei Coordinaten x, y, z bestimmt ist,

das ist:

) $$A\alpha + B\beta + C\gamma = 0,$$

d sucht diejenigen Werthe von α, β, γ, welche (7) nügen und für $\frac{\Delta\varrho}{\varrho}$ in (6) ein Maximum geben, so wird n auf eine quadratische Gleichung geführt mit immer öglichen Wurzeln, wodurch die beiden aufeinander chtwinklichen Richtungen der gröſsten und kleinsten erkürzung in der Ebene $Ax + By + Cz = 0$ bemmt werden.

Die Winkelveränderung der Neigung zweier Eben kann man direct durch die Gröſsen M, N, P, m, p, bestimmen. Es seyen die gegebenen Ebenen, de Winkelveränderung gefunden werden soll:

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1 \; ; \; \frac{x}{A'} + \frac{y}{B'} + \frac{z}{C'} = 1.$$

re Lage während des comprimirten Zustandes ist:

$$\frac{(x)}{A(1+M)} + \frac{(y)}{B(1+N)} + \frac{(z)}{C(1+P)} = 1 \; ;$$

$$\frac{(x)}{A'(1+M)} + \frac{(y)}{B'(1+N)} + \frac{(z)}{C'(1+P)} = 1.$$

sich (x), (y), (z) auf dasjenige schiefwinklige Cooratensystem beziehen, in welches das rechtwinkliche y, z durch den Druck verwandelt worden ist; die eigung der schiefwinkligen Coordinaten (x), (y), (z) bestimmt durch die Cosinusse m, n, p. Dieſs reicht n, die Neigung der Ebenen in ihrem verrückten Zunde zu berechnen, und also die erlittene Neigungsränderung zu bestimmen.

Ich werde jetzt die Werthe der Gröſsen M, N, P, n, p, ausgedrückt durch die Elasticitäts-Constanten einigen der einfachsten Fälle für solche krystallinische ubstanzen geben, deren Gestalten durch drei rechtwinkche Ebenen symmetrisch getheilt werden. Aus einer solhen Substanz werde ein grader prismatischer Körper gehnitten, dessen Grundflächen senkrecht stehn auf einer Li-

nie, deren Neigung gegen die drei Krystallaxen *a*, *b*, *c* bestimmt sey durch die Cosinusse C_a, C_b, C_c; diefs ist die Axe des Prismas, die Seiten desselben sind entweder Ebenen parallel mit der Axe, oder Theile von Cylinderflächen, deren Axen parallel mit der Axe des Prisma sind. Dieses Prisma werde, durch den Druck $=D$, gemessen auf der Einheit der Fläche, die senkrecht auf die Grundflächen gerichtet ist, comprimirt, während die Seiten desselben frei sind. Die Wirkung dieser Compression ist im Allgemeinen eine doppelte, die Krystallaxen werden verkürzt, und zugleich aus ihren gegeneinander rechtwinkligen Neigungen abgelenkt. Man erhält für die Verkürzung der Krystallaxen *a*, *b*, *c*:

(7)
$$M = D\{M_a C_a^2 + M_b C_b^2 + M_c C_c^2\}$$
$$N = D\{N_a C_a^2 + N_b C_b^2 + N_c C_c^2\}$$
$$P = D\{P_a C_a^2 + P_b C_b^2 + P_c C_c^2\}$$

und für die Neigung der Krystallaxen unter einander während der Compression:

(8)
$$m = D\frac{C_b C_c}{A_\prime}$$
$$n = D\frac{C_a C_c}{A}$$
$$p = D\frac{C_a C_b}{A_{\prime\prime}}$$

wo A, $A_\prime$, $A_{\prime\prime}$ die in den Gleichungen (4) gebrauchte Bedeutung haben.

Wenn man einen geraden prismatischen Körper von einer unkrystallinischen Substanz durch den Druck D, gemessen auf der Einheit der Fläche, senkrecht gegen die Grundflächen, comprimirt, so ist der Quotient der Verkürzung der Axe durch den Druck D diejenige Gröfse, welche man mit dem Namen: *das Elasticitätsmaafs* belegt; es werde mit E bezeichnet. Dieselbe Definition des Elasticitätsmaafses kann man übertragen auf krystallinische Substanzen; hier ist aber dieses Maafs verschieden, je nachdem die Axe des Prisma eine andere

Richtung in Beziehung auf die Krystallaxen hat. Ich werde mit E_c das Elasticitätsmaafs für ein Prisma bezeichnen, dessen Axe gegen die Krystallaxen unter Winkel geneigt ist, deren Cosinusse C_a, C_b, C_c sind, oder: *E_c ist das Elasticitätsmaafs der durch C_a, C_b, C_c bestimmten Richtung.* Es ist $E_c = \frac{\Delta\varrho}{\varrho D}$, wo statt $\frac{\Delta\varrho}{\varrho}$ sein Werth aus (6) zu setzen ist, und in diesem die Werthe von $M\ldots$ $m\ldots$ aus (7) u. (8). Man erhält auf diesem Wege

$$E_c = M_a C_a^4 + N_b C_b^4 + P_c C_c^4 + 2\left(N_a + \frac{1}{2A_{\prime\prime}}\right) C_a^2 C_b^2 + 2\left(P_a + \frac{1}{2A}\right) C_a^2 C_c^2 + 2\left(P_b + \frac{1}{2A_\prime}\right) C_b^2 C_c^2.$$

Um das Elasticitätsmaafs einer jeden Richtung zu kennen, mufs dasselbe für sechs verschiedene Richtungen gegeben seyn. Von denjenigen Methoden, deren man sich bei unkrystallinischen Substanzen bedient hat, um ihre Elasticitätsmaafse zu bestimmen, scheint die *Methode der Biegung* vorzugsweise auf krystallinische Substanzen anwendbar. Diese Methode besteht darin, dafs ein dünner, gerader, prismatischer Stab an seinem einen Ende horizontal festgemacht, und das andere Ende mit Gewichten beschwert wird — oder dafs dieser Stab mit beiden Enden auf eine horizontale Unterlage gelegt wird, und seine Mitte mit Gewichten beschwert wird — und man die Depression, um welche der mit Gewichten beschwerte Querschnitt des Stabes herunter gezogen wird, beobachtet.

Es werde dieses Verfahren angewandt auf ein dünnes, rechtwinkliches Stäbchen, welches aus einer krystallinischen Substanz geschnitten ist, und dessen Axe in Beziehung auf die Krystallaxen durch die Cosinusse C_a, C_b, C_c bestimmt sey. Die Depression des mit Gewichten belasteten Querschnitts hängt aufser von den Dimensionen des Stäbchen, von dem der durch C_a, C_b, C_c bestimmten Richtung angehörigen Elasticitätsmasse ab.

Es seyen H und B die Seiten des rechtwinklichen Que schnittes, und $J=HB$ sein Flächeninhalt, L die Er fernung des festen Endes von dem belasteten Que schnitt (oder 2 L die Entfernung der beiden horizont len Unterlagen der Enden, wenn das Stäbchen in d Mitte belastet wird), E_c das Elasticitätsmaafs der Ric tung der Axe des Stäbchens, G die beschwerenden G wichte, V_b die Depression des beschwerten Querschn tes in dem Falle, wenn die Seite B in einer vertical Ebene liegt, und V_h, wenn die Seite H in der vertic len Ebene gelegt ist, alsdann hat man, wenn nur d eine Ende fest ist, und das andere Ende von den G wichten heruntergezogen wird:

$$V_b=\frac{4E_cGL^3}{JB^2},\quad V_h=\frac{4E_cGL^3}{JH^2}.$$

Ist aber das Gewicht in der Mitte angebracht, un ruhen die beiden Enden auf einer horizontalen Unterlage so sind V_b V_h nur halb so grofs. — Diese Method der Biegung läfst sich mit sehr kleinen Stäbchen ausfüh ren, da die Vergröfserung der zu beobachtenden Gröfs V allein von dem Verhältnifs der Längendimension z den Querdimensionen abhängig ist. Um mittelst diese Methode die Elasticitätsconstanten einer krystallinischen Substanz zu bestimmen, mufs man aus ihr 6 Stäbchen in sechs verschiedenen Richtungen schneiden, und ihr Elasticitätsmaafse bestimmen. Am einfachsten bieten sic hierzu dar die drei Richtungen der Krystallaxen, und di drei Richtungen, welche gegen je zwei Krystallaxen un ter 45° geneigt sind. Bezeichnet man mit $E_{(a)}$, $E_{(b)}$ $E_{(c)}$ das Elasticitätsmaafs der drei Krystallaxen, und mi $E_{(a,b)}$ das Elasticitätsmaafs der mittlern Richtung, welch gegen a und b unter 45° geneigt ist, und mit $E_{(a,c)}$ un $E_{(b,c)}$ die Elasticitätsmaafse der mittleren Richtungen zw schen a, c und zwischen b, c, so findet man:

$$E_{(a)} = M_a \quad E_{(a,b)} = M_a + N_b + 2N_a + \frac{1}{A_{\prime\prime}}$$

$$E_{(b)} = N_b \quad E_{(a,c)} = M_a + P_c + 2P_a + \frac{1}{A}$$

$$E_{(c)} = P_c \quad E_{(b,c)} = N_b + P_c + 2P_b + \frac{1}{A_{\prime}},$$

woraus sämmtliche Elasticitätsconstanten berechnet werden können.

Beobachtungen der Winkelveränderungen, welche in den Neigungen der Seiten unter einander oder gegen die Basis an einem geraden Prisma hervorgebracht werden, wenn diefs in der Richtung der Axe comprimirt wird, scheinen ein zweites Mittel darzubieten, die Elasticitätsconstanten der krystallinischen Substanzen zu bestimmen. Durch diese Methode können aber immer nur die Differenzen dieser Constanten gefunden werden, so dafs *eine* Beobachtung nach der Biegungsmethode immer nothwendig bleibt. Schneidet man ein Prisma so dafs seine Grundflächen senkrecht auf a stehen, und seine Seitenebenen parallel mit a, gegen b und c unter 45° geneigt sind, comprimirt es in der Richtung seiner Axe, und bezeichnet die Winkelveränderung des Kantenwinkels, welcher von der durch a und b gelegten Ebene halbirt wird mit ΔA_b, so ist:

$$\Delta A_b = (P_a - N_a) D,$$

wo D der comprimirende Druck ist. In einem andern Prisma, dessen Axe parallel mit b, und dessen Seiten gegen a und c unter 45° geneigt sind, werde die durch Compression des Prisma in Richtung seiner Axe hervorgebrachte Winkelveränderung der Kante, welche in der durch b und c gelegten Ebene liegt, durch ΔB_c, und in einem dritten Prisma, dessen Axe parallel mit c, und dessen Seiten gegen a und b unter 45° geneigt sind, werde die durch Compression entstehende Winkelveränderung der Kante in der Ebene durch c und a mit, ΔC_a bezeichnet, dann ist:

$$\Delta B_c = (M_b - P_b) D$$
$$\Delta C_a = (N_c - M_c) D$$

Man sieht, dafs $\Delta A_b + \Delta B_c + \Delta C_a = 0$, und dafs zwei dieser Prismen die Unterschiede von M_b, M_c, N_c bestimmen. Dieselben beiden Prisma reichen auch hin, die Unterschiede von M_a, N_b, P_c zu bestimmen, wenn sie nicht in der Richtung der Axe, sondern in der Richtung der Normale zweier gegenüberstehender Seiten comprimirt werden. Ich werde die bei dieser Art Compression entstehenden Winkelveränderungen derselben Kanten, die bei der ersten Art der Compression betrachtet sind, bezeichnen mit (ΔA_b), (ΔB_c), (ΔC_a); alsdann hat man

$$(\Delta A_b) = \tfrac{1}{2}(N_b - P_c) D$$
$$(\Delta B_c) = \tfrac{1}{2}(P_c - M_a) D$$
$$(\Delta C_a) = \tfrac{1}{2}(M_a - N_b) D$$

und also auch hier: $(\Delta A_b) + (\Delta B_c) + (\Delta C_a) = 0$.

Schneidet man ein gerades rechtwinkliches Prisma, dessen Axe nicht parallel mit einer der Krystallaxen, sondern z. B. parallel mit einer Linie, die gegen zwei der Axen unter 45° geneigt sind, so läfst sich aus den Winkelveränderungen desselben durch Compression eine Differenz zwischen den Gröfsen M_a, N_b, P_c und M_b, M_c N_c bestimmen, wodurch alsdann sämmtliche Unterschiede der Elasticitätsconstanten gefunden sind.

Aus dem was hier für den allgemeinsten Fall, wo alle drei Krystallaxen verschieden sind, gesagt ist, ist es leicht, die besonderen Fälle abzuleiten, wenn die krystallinischen Substanzen zum viergliedrigen System oder sechsgliedrigen gehören, welche Fälle, wenn hier c die Axe dieser Systeme bedeutet, durch $A = A_{\prime}$ und $C = D$ charakterisirt sind, so wie den besondern Fall des regulären Systems, wo $A = A_{\prime} = A_{\prime\prime}$ und $B = C = D$ ist, dessen Untersuchung merkwürdige Unterschiede der Elasticität unkrystallinischer Substanzen und derjenigen krystallinischen, die zum regulären System gehören, darbietet.

(Zu Seite

F. v. Wrangel's … auf der Nordwestküste von Amerika, unter
50° 3′ N. Br. und 14h … hen; die Zeit in Sitka ist also der in Peters-
burg immer 12h 58′ vor … Lieutenant Sarembo angestellt.

1832. Mittl. astronom. Zei[t]	
21. Dec.	4h
Nachm.	5
	6
	7
	8
	9
	10
	11
Mittern.	12
	13
	14
	15
	16

1832. Mittl. astronom. Zeit.			Abweichung. mm.		
22 Dec.	17h	00′	20,79	S.	
		20	21,26	-	
		40	21,08	-	
	18	00	21,13	-	
		20	21,08	-	
		40	20,00	-	
	19	00	19,73	-	*)
		20	19,96	-	
		40	20,46	-	
	20	00	20,95	W.	
		20	19,93	-	
		40	19,89	-	
	21	00	19,99	-	
		20	19,98	-	
		40	19,94	-	
	22	00	19,67	-	
		20	19,53	-	
		40	19,99	-	
	23	00	20,07	-	
		20	20,06	-	
		40	20,12	S.	
	0	00	19,94	-	
		20	20,11	-	
		40	20,19	-	
	1	00	20,47	-	
		20	20,07	-	
		40	20,10	-	
	2	00	20,28	-	
		20	20,44	-	
		40	20,36	-	
	3	00	20,42	-	
		20	20,67	-	
		40	20,36	-	
	4	00	20,61	-	

1) Schwaches Nord… leichter Wind…

…n *13h—16h* Schwaches Nordlicht und ein … *Nadel oscillirt stark nach beiden Seiten.*

*

…merkungen.	1833. Mittl. astr. Zeit.	Abweichung. mm.		Bemerkungen.
	5. Mai			
uhig	18h 20'	20,48	S.	Nadel ruhig
	40	20,48	-	dito
	19 00	20,56	-	oscillirt schwach
	20	20,50	-	Nadel ruhig
	40	20,65	-	dito
	20 00	20,59	-	oscillirt schwach
	20	20,55	W.	Nadel ruhig
	40	20,55	-	dito
	21 00	20,62	-	dito
	20	20,50	-	dito
	40	20,50	-	dito
	22 00	20,42	-	dito
	20	20,40	-	dito
	40	20,35	-	dito
	23 00	29,41	-	dito
	20	20,32	-	dito
	40	20,42	-	dito
	6. Mai		-	
	0h 00'	20,42	-	dito
	20	20,07	S.	dito
	40	20,02	-	dito
schwach	1 00	20,00	-	dito
uhig	20	19,98	-	dito
schwach	40	19,93	-	dito
r. auf beid. Seit.	2 00	20,01	-	dito
schwach	20	19,91	-	dito
	40	19,80	-	dito
	3 00	19,73	-	oscillirt schwach
uhig	20	19,63	-	Nadel ruhig
schwach	40	19,62	-	dito
	4 00	19,66	-	dito
uhig				

XLI. *F. v. Wrangel's Beobachtungen der stündlichen Variationen der Abweichung zu Sitka, auf der Nordwestküste Amerika's. Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. Kupffer an Hrn. A. v. Humboldt.*

St. Petersburg, den 22. November 1833.

Endlich habe ich einige magnetische Beobachtungen erhalten, deren Mittheilung Ihnen gewiſs Freude machen wird (die Peking'schen haben sie doch durch Hrn. Prof. Poggendorff erhalten? [1])), nämlich die Wrangelschen aus Sitka, die ich schon seit so langer Zeit erwartete; sie zeigen, wie weit nun schon eine Unternehmung, zu der Sie zuerst aufgefordert haben, gediehen ist. Ich habe noch nicht Zeit gehabt, sie sorgfältig mit den correspondirenden Petersburger Beobachtungen zu vergleichen; ich zweifle aber nicht, daſs sie zu interessanten Resultaten führen werden.

Aus Nertschinsk, Kolywan und Pecking sind nun auch mehrere Beobachtungsreihen eingetroffen: aus den letzteren scheint hervorzugehen, daſs die Nadel, bei ihren unregelmäſsigen Bewegungen, in Peking nach Westen geht, wenn sie hier nach Osten sich bewegt, und umgekehrt. Was die Petersburger Beobachtungen betrifft, so suche ich ihnen dadurch eine gröſsere Vollständigkeit zu geben, daſs ich auch die Variationen der Neigung von Stunde zu Stunde beobachte, auch die Aenderungen der Intensität sollen beobachtet werden, sobald ich einen schicklichen Apparat dazu habe. — Ich hoffe daſs, seit Gauss sich mit Magnetismus beschäftigt, die Anzahl der mit guten Hülfsmitteln versehenen Beob-

1) Sie werden nächstens mitgetheilt werden. *P.*

achter gröfser werden wird; dann wird auch das Feld der magnetischen Beobachtungen sich nach allen Seiten hin ausdehnen, und meine Hoffnung, dem Erdmagnetismus eigends gewidmete Observatorien entstehen zu sehen, doch am Ende in Erfüllung gehen.

Ich habe einen Theil des vorigen Sommers in Finnland zugebracht, und auch die Insel Pargas besucht. Die dortige Kalkformation ist in der That höchst merkwürdig: es scheint in der That, wie Leonhard vom Odenwalder Kalk behauptet hat, eine Eruptionsformation zu seyn; man glaubt sie eben erst aus den Felsspalten hervorquellen und Gneisstrümmer emporheben zu sehen. Wenn nicht die Reduction meiner vieljährigen magnetischen Beobachtungen, mit der ich eben beschäftigt bin, und noch eine andere Arbeit (die Feststellung des russischen Gewichts- und Maafssystems, mit der ich, als Mitglied einer vom Finanzminister ernannten Commission, beauftragt bin) meine ganze Zeit in Anspruch nähmen, würde ich gern etwas Mehreres darüber mittheilen, aber so mufs es vor der Hand schon unterbleiben. —

Zu den Beobachtungen auf beifolgender Tafel hat Hr. v. Wrangel noch folgende Bemerkungen hinzugefügt.

Nach den Decemberbeobachtungen zeigte es sich, bei Berichtigung der Uhr, dafs sie 6 Minuten vor der mittleren Zeit in Sitka voraus war, also würde für 4″ 00′ Nachmittags die correspondirende mittlere Zeit in St. Petersburg 2″ 56′ Vormittag desselben Tages seyn. Wegen des grofsen Längenunterschiedes von 13 Stunden, sind auch die Beobachtungen in Sitka nicht um 4 Uhr Morgens, sondern um 4 Uhr Nachmittags angefangen worden. Innerhalb der Umzäunung von Neu-Archangelsk, wo das Instrument vor den Eingebornen sicher gewesen wäre, ist der Boden Morast und theilweise Granit, gewährt also ein durchaus unsicheres Fundament, das selbst

durch den Wellenschlag der See in Erschütterung gebracht wird. Ein bedeutend grofses Felsstück liegt hier tief in der Erde, und ragt bis 7 Fufs über die Oberfläche hervor — und obgleich von den nächsten Wohnungen nur 32 Fufs entfernt, so schien es mir doch der schicklichste Platz für das Instrument, welches ich denn auch auf diesen Felsen aufstellte. Um mich zu überzeugen, ob die Nähe der Wohnungen auf die Richtung der Nadel wirkte, stellte ich an dem nächsten Wohnhause, gerade dem Instrumente gegenüber, eine Eisenplatte von weichem Eisen auf, deren Fläche 16 Quadratfufs enthielt, und es fand sich, dafs dieselbe keine Wirkung auf die Nadel äufserte. Wenn in der Umgegend Balken gerollt, oder auf der gefrornen Erde Bäume gefällt werden, so oscillirt die Nadel ein wenig; seitdem ich diefs bemerkte, wird, einer strengen Verordnung zu Folge, während der zwei Beobachtungstage die gröfste Ruhe beobachtet, und die Nadel durchaus nicht gestört. Das Instrument steht auf einer Marmorplatte, die auf einem Pfeiler von Ziegelsteinen ruht, welcher gerade auf dem Felsstück gemauert, und ganz isolirt für sich im Häuschen dasteht; beim Bau des Häuschens ist kein Eisen gebraucht worden, ausgenommen (durch ein Mifsverständnifs) einige Nägel im Dache, wodurch allenfalls ein *constanter Fehler* entstanden seyn kann.

Nach der Decemberbeobachtung habe ich das Instrument vom Pfeiler genommen, um die Marmorplatte darauf zu legen, daher die Januarbeobachtung in keiner Verbindung mit jener steht; bei den folgenden aber ist das Instrument nicht verrückt worden. Während der 2 Mal 24 Stunden habe ich die Fensterladen nicht geöffnet, und das Häuschen durch Wachslichte erleuchtet.

Bei kleinen, regelmäfsigen Schwingungen der Nadel habe ich immer die mittlere Richtung aufgeschrieben; wenn aber die Nadel, (wie es immer beim Nordlicht der Fall war) sehr unregelmäfsig und stark oscillirte, so

habe ich im Beobachtungsmomente den äufsersten Punkt der Schwingung abgelesen und aufgeschrieben, weil es alsdann unmöglich war, eine mittlere Richtung zu bestimmen.

Noch mufs ich bemerken, dafs eine eiserne Platte von 16 Quadratfufsen Oberfläche, in einer Entfernung von 15 Fufs vom Instrumente, die Nadel $2\frac{1}{2}$ Striche (ungefähr 9′) von ihrer früheren Richtung abzog; bei Nordlichtern dagegen verschwand zuweilen die am Ende der Nadel befestigte Elfenbeinplatte ganz aus dem Gesichtsfelde des Mikroskops: diefs nur um anzudeuten, wie stark der Einflufs des Nordlichts auf die Magnetnadel seyn mufste.

Unser Horizont ist von SW. durch N. bei NW. von hohen Gebirgen umgeben, daher genaue Beobachtungen über Nordlichter nicht gut angestellt werden können. Die beiden am Horizonte aufsteigende Schenkel des bogenförmigen Nordlichts schienen hier nach dem Compafs NW. zu W. und NO. zu O. zu liegen, so dafs die Mitte des Bogens im magnetischen Norden zu liegen kommen würde. Die Wirkung des Nordlichts auf die Nadel schien um so gröfser zu seyn, je näher dasselbe der Mitte rückte.

Durch ein Versehen begannen die Märzbeobachtungen statt den 20. erst den 21. März am Mittage. Bald darauf wurden sie durch Feuer, das sich vom Ofen aus in die Wand verbreitet hatte, unterbrochen; der Ofen mufste eingerissen, die Beobachtung unterbrochen und die ganze Nacht an der Reparatur gearbeitet werden.

Nach Erman ist die Abweichung in Sitka 28° 19′ östlich, die Neigung 75° 43′.

Ich benutze den leeren Platz, um Ihnen noch Beobachtungen über die magnetische Neigung in Helsingfors,

der finnländischen Universität, mitzutheilen, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Professor Hällström angestellt habe, mit derselben Bussole von Gambey, die für ihre früher projectirte Reise nach Mittelasien bestimmt war, und welche Sie damals Hrn. Prof. Nordenskiöld für die Helsingforser Universität überliefsen; sie ist mit vieler Sorgfalt gearbeitet, wie die nachstehenden Beobachtungen es beweisen.

Diese Beobachtungen wurden auf der Esplanade in Helsingfors angestellt. Bei der ersten, von mir angestellten, wurde erst der magnetische Meridian auf die gewöhnliche Weise bestimmt, aber nachher die Neigung der Nadel nicht nur im magnetischen Meridian, sondern auch noch in andern Azimuthen beobachtet. Bei der Beobachtung No. II. wurde die Richtung des magnetischen Meridians gar nicht bestimmt; Hr. Prof. Hällström fing mit einem willkürlichen Azimuth an, und beobachtete in 6 Azimuthen von 30 zu 30 Grad. Hr. Prof. Hällström beobachtete mit der Nadel *B*, ich mit der Nadel *A*. (Die Nadel *A* hat einen Punkt auf ihrer flachen Seite.)

I. Nadel *A*. 17. July 1833, 11 Uhr Morg.

Senkrechte Stellung der Nadel.

Azimuth	57°	16
	238	46
Mittel	148	1

Nun wurde in folgenden Azimuthen beobachtet:

		I.		II.		III.		IV.	
148°	1'	70°	55'	70°	35'	71°	30'	71°	52'
208	1	80	1	79	43	80	11	80	40
268	1	80	26	80	47	81	20	81	1
328	1	71	21	71	42	72	38	72	15
28	1	80	33	80	53	81	22	81	2
88	1	79	58	79	48	80	11	80	35

Die Spalten I. und II. enthalten die Beobachtungen vor, die Spalten III. und IV. die Beobachtungen nach

Umkehrung der Pole; I. und III. vor, II. und IV. nach Umkehrung der Nadel auf ihren Unterlagen.

Die 8 Beobacht. im magnet. Meridian geben 71° 36',0
Alle Beobachtungen n. d. bekannt. Formel 71 35.

II. Nadel *B*.

Willkührliche Azimuthe.

Azimuthe.	Neigungen. I.		II.		III.		IV.	
0°	74°	30'	74°	54'	74°	18'	74°	58'
30	81	30	81	50	81	10	82	3
60	89	00	88	45	89	12	88	33
90	79	50	79	30	79	58	79	15
120	73	25	73	3	73	30	72	55
150	71	30	71	11	71	33	70	56
180	74	7	73	42	74	12	73	37
210	81	3	80	44	81	14	80	25
240	89	29	89	49	89	19	90	00
270	80	13	80	38	80	0	80	43
300	73	48	74	13	73	40	74	40
330	71	58	72	26	71	39	72	18

Diese Beobachtungen, nach der bekannten Formel [1])

$$cot^2 i = \frac{2}{n}(cot^2 i' + cot^2 i'' + cot^2 i''' + \ldots + cot^2 i^n.)$$

berechnet, giebt:

$$i = 71° \ 39' \ 40'',2.$$

1) S. Annal. Bd. XXIII. S. 466.

P.

XLII. *Ueber die magnetische Neigung zu Freiberg* (*N. B.* 50° 55′, *O. L.* 31° 0′); *von* F. Reich.

In der Nähe von Freiberg wurde die Neigung der Magnetnadel zum ersten Male am 30. und 31. Juli 1828 durch Hrn. v. Humboldt bestimmt. Er fand dieselbe in einer Tiefe von 260 Meter unter der Erdoberfläche

67° 32′,7 mit der ersten, und
67° 37′4 - - zweiten Nadel eines Gambey'schen Inclinatoriums, und an der Oberfläche
67° 33′,87 mit der ersten, und
67° 32′,12 - - zweiten Nadel,

beides auf der Grube Churprinz Friedrich August, etwa $\frac{7}{8}$ geographische Meilen nördlich von Freiberg (vergl. diese Annal. Bd. XV S. 326).

Die folgenden Beoachtungen sind ebenfalls mit einem Inclinatorium von Gambey angestellt worden. Jede einzelne ist das Mittel, entweder aus 8, oder aus 4 doppelten Ablesungen im magnetischen Meridiane, je nachdem die Nadel im Instrumente umgelegt, und dann die Beobachtung wiederholt wurde, oder nicht. Einige Male zog ich, nach Kupffer, die verschiedene Intensität, vor und nach dem Umkehren der Pole, in Rechnung, fand aber dabei die Resultate so wenig geändert, daſs ich es nicht fortsetzte, um die zeitraubenden Schwingungsbeobachtungen zu ersparen. Eine Zeitlang wurde die Inclination auch aus den Ständen der Nadel in zwei auf einander senkrechten Azimuthen berechnet; doch ergaben sich dabei immer gröſsere Differenzen, als bei der Beobachtung im Meridian selbst, und ich führe deshalb die so erhaltenen Resultate nicht besonders auf, im Durchschnitt gaben sie die Inclination um 1 bis 3 Minuten geringer.

Jede einzelne Ablesung ist das Mittel aus den oft nicht unbedeutend verschiedenen Ständen der Nadel, die sie nach wiederholten Hebungen der Axe annimmt. Die erste Beobachtung, welche mit den folgenden nicht in Verbindung steht, wurde im Freien auf einem Steine angestellt, der vor dem nördlichen, $\frac{3}{8}$ geographische Meilen südlich von Freiberg gelegenen Mundloche der Wernerrösche errichtet ist. Es gab am 18. September 1830 Nachmittags Nadel *A* 67° 21',2; Nadel *B* 67° 22',4.

Auch wurde in Dresden auf dem Zwingerwall eine Beobachtung in Gemeinschaft mit Herrn Oberinspector Lohrmann angestellt, und am 13. September 1832 Vormittags mit Nadel *A* 67° 24',50; am 14. September Vormitttags mit Nadel *B* 67° 28',19 gefunden.

Alle übrigen, in folgender Tabelle enthaltenen Beobachtungen, machte ich auf dem tiefen Fürstenstollen nahe bei Freiberg. in der Nachbarschaft des zu den correspondirenden Declinationsbeobachtungen fest aufgestellten Instrumentes, versteht sich, weit genug davon entfernt, um vor einer gegenseitigen Einwirkung beider Nadeln völlig gesichert zu seyn.

Zeit.	Nadel.	Neigung.	Anz. der Ables.	Mittel des Monats.	Mittel des Jahres.
1831.					
März 20. M. 6^{h} b. 11^{h}	*A.*	67°27',37	4.		
	B.	27,87	4.	67°28',43	
- 21. A. 7 - 10	*A.*	30,75	4.		
	B.	27,75	4.		
Juni 21. M. 6 - 10	*A.*	25,62	4.		
	B.	28,00	4.		
- 22. A. 7 - 9	*A.*	23,50	4.	67°25',53	
	B.	25,00	4.		
Sept. 23. M. 5 - 9	*A.*	21,87	4.		
	B.	27,25	4.		
- 24. A. 6 - 10	*B.*	24,10	4.	67°23',96	
	A.	22,62	4.		

Zeit.	Nadel.	Neigung.	Anz. der Ables.	Mittel des Monats.	Mittel des Jahres.
1831.					
Nov. 5.M.5h. - 6h.	*A.*	67°23',75	4.		67°24',85
- 6.M.1 - 5	*A.*	24,75	4.		
	B.	25,00	4.		
- 6.A.6 - 10	*B.*	24,12	4.		
	A.	26,50	4.	67°24',64	
- 7.M.6 - 10	*A.*	23,75	4.		
	B.	27,62	4.		
- 7.A.6 - 10	*B.*	21,12	4.		
	A.	25,12	4.		
Dec. 21.M.4 - 11	*A.*	22,25	4.		
	B.	19,25	4.		
- 22.A.6 - 11	*B.*	21,50	4.	67°21',69	
	A.	23,25	4.		
1832.					
März 18.M.7 - 11	*A.*	24,37	4.		
	B.	22,62	4.		
- 18.A.7 - 10	*B.*	26,87	4.		
	A.	28,00	4.		
- 20.M.4 - 6	*A.*	22,44	4.	67°23',66	
- 21.M.1 - 6	*A.*	21,25	4.		
	B.	24,12	4.		
- 21.A.6 - 12	*B.*	23,12	8.		
	A.	20,18	8.		
Mai 5.M.0 - 6	*A.*	24,93	8.		67°22',40
	B.	20,68	8.		
- 5.A.7 - 10	*B.*	23,81	8.		
	A.	25,00	8.		
- 6.M.6 - 10	*A.*	21,05	8.	67°22',56	
	B.	25,68	8.		
- 6.A.7 - 10	*B.*	21,60	8.		
	A.	17,75	8.		
Juni 21.A.6 - 12	*A.*	20,80	8.		
	B.	22,00	8.		
- 22.A.6 - 12	*B.*	21,31	8.	67°21',59	
	A.	22,25	8.		
Dec. 21.M.5 - 6	*A.*	19,67	4.		

Zeit.	Nadel.	Neigung.	Anz. der Ables.	Mittel des Monats.	Mittel des Jahres.
1832.					
Dec. 22. M. 0ʰ· - 5ʰ·	*A.*	67°22',31	8.		
	B.	21,12	8.	67°21',80	
- 22. A. 7 - 10	*B.*	23,00	8.		
	A.	22,25	8.		
1833.					
März 20. M. 5 - 6	*A.*	23,75	4.		
- 21. A. 7 - 11	*A.*	22,75	8.	67°21',81	
	B.	18,94	8.		
Juni 22. A. 7 - 12	*A.*	17,50	4.	67°20',06	
	B.	22,63	8.		67°20',14
Sept. 23. M. 5 - 7	*A.*	17,75	4.		
- 24. A. 6 - 12	*A.*	21,25	8.	67°19',79	
	B.	20,37	8.		
Dec. 21. M. 5 - 6	*A.*	17,50	4.		
- 22. A. 6 - 10	*A.*	20,75	8.	67°18',92	
	B.	18,50	8.		

Nimmt man für ein ganzes Jahr das Mittel nicht aus den monatlichen Mitteln, wie oben geschah, sondern aus allen einzelnen Beobachtungen, so erhält man:

	für Nadel *A.*	für Nadel *B.*	für beide Nadeln.
1831	67°24',99	67°24',60	67°24',80.
1832	67°22',52	67°22',75	67°22',65.
1833	67°20',18	67°20',11	67°20',15.

Die erste Art der Herleitung des jährlichen Mittels ist aber wohl die richtigere. In jedem Falle ergiebt sich deutlich die Abnahme der Inclination zu Freiberg, und mit groſser Sicherheit auch schon, daſs die Gröſse dieser Abnahme in den beiden letzten Jahren etwas über zwei Minuten betragen habe.

Ob, abgesehen von dieser Abnahme, die Neigung nach den Jahreszeiten variire, darüber geben die Beobachtungen noch keine bestimmte Antwort; indessen scheint

es, als ob die Neigung im Frühjahr etwas gröfser sey, als im December.

Nimmt man das Mittel aus denjenigen 22 Morgenbeobachtungen, die eben so vielen, an demselben oder dem folgenden Tage angestellten Abendbeobachtungen entsprechen, so erhält man:

des Morgens 67°24',06
des Abends 67°23',95,

also eine sehr kleine, die Beobachtungsfehler kaum oder nicht übersteigende Differenz, wovon die Ursache in dem zu grofsen Theile des Tages zu suchen ist, welchen besonders die Morgenbeobachtungen umfasten, indem sie theils schon um Mitternacht begannen, theils erst um Mittag endigen.

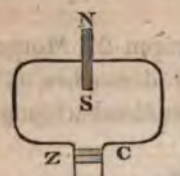
XLIII. *Zurückführung der von Hrn. Faraday entdeckten magneto-elektrischen Vertheilung auf ein allgemeines Gesetz; von Hrn. William Ritchie.*

(Vom Hrn. Verfasser in einem besondern Abzug aus dem *Phil. Magaz. Ser.* III. *Vol.* IV. mitgetheilt.)

Diefs Gesetz gründet sich auf den allgemeinen Satz, dafs Wirkung und Gegenwirkung gleich sind. Wenn sonach die Volta'sche Elektricität unter gewissen Umständen Magnetismus erregt, so wird der Magnetismus unter gleichen Umständen auf den Leiter zurückwirken, und in ihm Volta'sche Elektricität erregen. Statt das Gesetz der magneto-elektrischen Vertheilung aufzustellen und dann durch den Versuch zu erweisen, wird es lehrreicher seyn, auf dem Wege der Induction zu ihm zu gelangen.

1. *Nähert* man einem Volta'schen Leiter rechtwinklich gegen seine Richtung und schnell ein Stück weichen

Eisens NS, so wird dasselbe zu einem Magnet, dessen Polarität von der Richtung des Volta-schen Stroms abhängt. Entfernt man die Batterie ZC, bringt die Enden des mit der Zink- und Kupferplatte verbundenen Drahts in metallischen Contact, und *verwandelt* das weiche Eisen mittelst eines gewöhnlichen Hufeisenmagnets wiederum in einen Magnet, so wird in dem Draht *derselbe* Volta'sche Zustand erregt, den er bei Verknüpfung mit der Batterie hatte.



Ist ein temporärer Magnet nichts weiter als weiches Eisen, in welchem die ihm angehörige Elektricität in einer besondern Richtung geordnet ist, so leuchtet ein, dafs die *Bewegung* der Atome des elektrischen Fluidums in *entgegengesetzter* Richtung stattfinden wird, wenn das Eisen aufhört ein Magnet zu seyn, oder in seinen natürlichen Zustand zurückkehrt. Dem zufolge wird die dann in dem Leiter erregte Volta'sche Vertheilung, wie es Hr. Faraday gezeigt hat, entgegengesetzte Richtung haben.

2. Wenn zwei Leiter, in denen beiden durch eine Volta'sche Kette Elektricität in *gleicher* Richtung erregt worden ist, parallel neben einander aufgestellt sind, so werden sie sich gegenseitig *anziehen*. Entfernt man also eine der Batterien, verknüpft, wie im ersten Versuch, die Enden des mit ihr verbunden gewesenen Drahts, und *ahmt nun eine Anziehung nach*, indem man diesen Draht rasch und in paralleler Lage dem andern nähert, so wird in dem geschlossenen Draht *derselbe* elektrische Zustand erregt, den er besafs, als er mit der Batterie verbunden war. Werden in den Leitern, während sie mit den Batterien verbunden sind, die Elektricitäten in *entgegengesetzter* Richtung erregt, so stofsen sie einander ab. Folglich, wenn man eine der Batterien fortnimmt, die Enden ihres Drahts wie zuvor verknüpft, und dann *Abstofsung nachahmt*, indem man die Drähte

ısch von einander entfernt, so wird der elektrische trom in *derselben* Richtung erregt, wie wenn der eine Draht noch mit der Batterie verbunden gewesen wäre.

3. Läfst man einen Volta'schen Conductor, wie in Hrn. Faraday's erstem Versuch über Rotation, um den Pol eines Magneten rotiren, nimmt dann die Batterie ort und bringt die Enden des Conductors in metallichen Contact, so wird *derselbe elektrische Zustand* in em geschlossenen Bogen erregt, wenn man ihn durch ine mechanische Kraft schnell um den Pol des Magneen rotiren läfst.

4. Bringen wir irgend eine der in den Werken ber Elektromagnetismus beschriebenen Rotationen heror, entfernen dann die Batterie, bringen die Enden der Conductoren in metallischem Contact, und *setzen* durch *nechanische Mittel* die Rotation *fort*, so wird in dem Conductor *derselbe* Zustand erregt, welchen er besafs, ls er mit der Batterie verbunden war.

In einem Aufsatz von mir, der am 1. März 1833 n der K. Gesellschaft vorgelesen wurde [1]), beschrieb ich uerst die Methode, ein weiches Eisen oder einen Elekromagneten, sey er nun gerade oder von Hufeisenform, lurch die Wirkung der Erde oder eines Hufeisenmagneen *rasch* um seine Axe zu drehen, und zwar mittelst *weimaliger Umkehrung* seiner Pole bei jedem Umlaufe. Hieraus folgt gemäfs dem allgemeinen Gesetz, dafs wenn nan das weiche Eisen durch eine *mechanische Kraft* um Rotiren bringt, in dem Conductor *derselbe* elekrische Zustand erregt wird, den er bei Verbindung mit ler Batterie besafs.

Diese Thatsachen waren bekannt, und die Versuche iffentlich gezeigt, Monate lang bevor der grofse rotiende Elektromagnet in den „Adelaide Rooms" geeigt wurde. Das allgemeine Gesetz, zu welchem sie geührt haben, kann so ausgedrückt werden: „*Wenn ein*

1) Wird nächstens mitgetheilt werden. *P.*

Draht, welcher Volta'sche Elektricität leitet, durch seine Einwirkung auf Magnete oder Leiter gewisse Bewegungen, als Anziehungen, Abstoſsungen oder Rotationen, erzeugt, und wenn man die Batterie fortnimmt, die Enden der Drähte in metallische Berührung setzt, und dieselben [1]) *Bewegungen durch mechanische Mittel hervorbringt, so wird in dem Conductor derselbe elektrische Zustand erregt, den er besaſs, als er mit der Batterie verbunden war.*"

XLIV. *Ueber die continuirliche Rotation eines geschlossenen Volta'schen Bogens durch einen andern geschlossenen Bogen; von Hrn. William Ritchie.*

(Vom Verfasser in einem besondern Auszug aus dem *Phil. Magaz. Ser.* III. *Vol.* IV. *p.* 13 mitgetheilt.)

Hr. Ampère hat bewiesen, daſs wenn auf einen *geschlossenen* Bogen (einen in sich selbst zurücklaufenden Leiter der Volta'schen Elektricität) ein anderer geschlossener Bogen wirkt, es eine bestimmte Lage giebt in welcher ein *stabiles* Gleichgewicht stattfindet. Daher die Unmöglichkeit, durch die wechselseitige Anziehung zweier geschlossenen Volta'schen Bogen eine continuirliche Rotation zu erzeugen. Daher auch die Unmöglichkeit einer continuirlichen Rotation durch die gegenseitige Einwirkung zweier *permanenten* Magnete. Indeſs, wiewohl eine continuirliche Rotation nicht durch die Wirkung geschlossener Bogen erzeugt werden kann, wenn der Volta'sche Einfluſs beständig in Einer Richtung aus-

1) Wir wagen nicht, ein bestimmtes Urtheil über dieses Gesetz auszusprechen, wollen es vielmehr den Experimentatoren anheimstellen, ob es nicht in diesem Gesetze, wie in seinen einzelnen Anwendungen, immer die *umgekehrten* statt *dieselben* Bewegungen heiſsen müſste. *P.*

eübt wird, so ist es mir doch gelungen, eine solche Rotation durch Umkehrung der Richtung des Volta'schen Einflusses hervorzubringen.

Die Beschreibung der Methode wird am leichtesten mit Hülfe der beigefügten Figur verstanden werden.

Es sey *A B* der Durchschnitt einer runden Scheibe von Holz, versehen mit einer Rinne von einem Zoll im innern Durchmesser und einem halben Zoll in der Breite, bestimmt zur Aufnahme von Quecksilber. Die Rinne ist durch zwei diametral einander gegenüber befestigte Holzstücke in zwei Zellen getheilt. Diese Zellen werden durch Drähte mit den Platten einer einfachen Volta'schen Batterie verbunden. Ein Glasstab, versehen oben mit einer Vertiefung *C*, ist in der Mitte der Holzscheibe errichtet. Ein feiner, mit Seide übersponnener Kupferdraht ist zu einem rectangulären Gewinde oder geschlossenen Bogen gestaltet, wie es die Figur zeigt, und seine Enden *a b* tauchen in das in den Zellen enthaltene Quecksilber. In dem untern horizontalen Arm des Rectangels müssen die Drähte von einander gebogen seyn, damit eine Oeffnung zum Hindurchlassen des Glasstabes gebildet werde, und demgemäfs der Rectangel perpendikulär hangen könne. Einen ähnlichen rectangulären geschlossenen Leiter mufs man sich verbunden denken mit den Polen einer andern Batterie.

Wenn der letztere Leiter über dem in der Figur abgebildeten angebracht wird, doch nicht parallel mit ihm, wie im Fall des stabilen Gleichgewichts, so wird der bewegliche Leiter sich drehen, bis er diese Lage erreicht hat. Allein so wie der bewegliche Leiter in Drehung versetzt ist, überschreitet er diese Lage und in dem Moment gehen die Drahtenden *a b* über die beiden Wände der Zellen, wodurch dann die Richtung des Volta'schen Stroms umgekehrt, und der bewegliche Lei-

ter zur Durchlaufung eines zweiten Halbkreises gezwungen wird; hier kehrt sich aber wiederum die Richtung des Stroms um, und so entsteht eine continuirliche Rotation. Durch Anwendung eines Magneten statt des geschlossenen Leiters läfst sich eine noch kräftigere und schnellere Rotation erzeugen. Stellt man die Abtheilungen der Zellen in den magnetischen Meridian, so kann man den geschlossenen Bogen durch die Wirkung der Erde rotiren lassen.

Dieser Versuch wird, irre ich nicht, eine interessante Erläuterung von der gegenseitigen Wirkung Volta'scher Conductoren liefern, so wie auch von der schlagenden Analogie zwischen einem permanenten Magneten und einem geschlossenen Bogen, welcher Volta'sche Elektricität leitet.

XLV. *Bisher unbeachtete Eigenschaft der Elektromagnete.*

Bei der temporären Magnetisirung des Eisens durch einen elektrischen Strom — sagt in dem *Phil. Magaz. Ser.* 3. *Vol.* 3. *p.* 19 ein Ungenannter, derselbe, von dem bereits in dies. Annal. Bd. XXVII. S. 391 eine Magneto-Elektrisirmaschine beschrieben ward — giebt es einen Umstand, der bisher übersehen worden ist, durch Hrn. Faraday's Entdeckung aber völlig erklärt wird, nämlich der: Warum das Gewicht, welches ein Elektromagnet trägt, bei Umkehrung des elektrischen Stroms nicht abfalle. Der Grund hiervon, setzt er hinzu, liegt darin, dafs der Elektromagnet im Moment der Umkehrung des Stroms, und nur in diesem Moment, ein bedeutend gröfseres Gewicht trägt, als bei fortdauernder Wirkung des Stroms. So z. B. zieht ein solcher Magnet in dem erwähnten Moment aus der Entfernung von einem halben Zoll eine Eisenmasse empor, welche er bei ungestörter Fortdauer des Stroms aus derselben Entfernung nicht in die Höhe zieht, oder in der Entfernung von einem Viertelzoll, bei Zwischenlegung eines Hölzchens von dieser Dicke, nicht zu tragen vermag.

1834. ANNALEN №. 14.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

XLVI. *Ueber die Erkennung einiger organischen Säuren;*
von Heinrich Rose.

Die wichtigsten nicht flüchtigen organischen Säuren, die Weinsteinsäure, die Traubensäure, die Citronensäure und die Aepfelsäure kann man in ihrem freien Zustande in den kleinsten Quantitäten durch ihr Verhalten gegen Kalkwasser auf das Bestimmteste unterscheiden. Man löst sie in möglichst wenig Wasser auf, und setzt zu der Auflösung klares Kalkwasser im Ueberschuſs, so daſs geröthetes Lackmuspapier dadurch gebläut wird.

Die Weinsteinsäure und die Traubensäure geben auf diese Weise in der Kälte einen Niederschlag. Der, welcher durch Weinsteinsäure entsteht, löst sich in einer geringen Menge einer Auflösung von Salmiak vollständig auf, der durch Traubensäure entstandene hingegen ist darin beinahe unlöslich; es gehört wenigstens eine sehr bedeutende Menge der Salmiackauflösung dazu, um einen Theil des Niederschlags aufzulösen. — Eben so gut kann man die Auflösung beider Säuren durch ihr Verhalten gegen eine Gypsauflösung unterscheiden, in welcher bekanntlich die Auflösung der Traubensäure nach einiger Zeit einen Niederschlag von traubensaurer Kalkerde hervorbringt, während die Auflösung der Weinsteinsäure nicht durch dieselbe getrübt wird.

Die Auflösung der Citronensäure giebt mit Kalkwasser keinen Niederschlag in der Kälte; bei sehr concentrirten Auflösungen geschieht dadurch manchmal eine sehr geringe Trübung. Wird indessen das Kalkwasser mit der Citronensäure gekocht, so trübt sich das Ganze stark, und setzt einen bedeutenden Niederschlag ab. Hat

man eine geringe Menge einer sehr verdünnten Auflösung der Citronensäure mit Kalkwasser vermischt, so entsteht durch's Kochen ein Niederschlag, der durch's Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwindet.

Die Auflösung der Aepfelsäure bringt mit Kalkwasser weder in der Kälte noch durch's Kochen einen Niederschlag hervor.

Zu diesen Versuchen mufs ein Kalkwasser angewandt werden, das möglichst mit Kalkerde gesättigt ist; denn mit einem schwächern Kalkwasser gelingen die Versuche nur unvollkommen.

Man kann auf diese Weise so geringe Mengen dieser Säuren von einander unterscheiden, dafs man sie zu keinen andern Versuchen gebrauchen könnte, wenigstens bei der Traubensäure und Weinsteinsäure solche Quantitäten, dafs man dieselben nicht durch Hinzufügung einer geringen Menge von Kaliauflösung zur Erzeugung der schwerlöslichen sauren Kalisalze anwenden könnte.

XLVII. *Ueber ein allgemeines Gesetz in der Zusammensetzung der brenzlichen Säuren.*

Am 6. Jan. d. J. hat Hr. Pelouze folgende Note in der Pariser Academie vorgelesen.

Oftmals wiederholte Versuche und Analysen haben mich auf die Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes geführt, welches ich mit desto gröfserer Zuversicht ausspreche, als es nicht blofs auf die von mir gefundenen Thatsachen gegründet ist, sondern hauptsächlich auf die Analysen, die von mehren Chemikern Frankreichs und des Auslandes bekannt gemacht worden sind.

Diefs Gesetz lautet so: Jede brenzliche Säure, plus einer gewissen Quantität Wasser und Kohlensäure oder blofs eines dieser beiden Körper, stellt immer die Zu-

sammensetzung der Säure vor, aus welcher sie entstanden ist.

Verflüchtigt sich die brenzliche Säure bei einer nicht sehr hohen Temperatur, so geschieht die Verbrennung, während welcher sie gebildet wird, ohne Ausscheidung der geringsten Spur von Kohle oder empyreumatischen Gasen. Das Wasser ist rein, das Kohlensäure-Gas ganz von Kali verschluckbar, und die Menge der gebildeten brenzlichen Säure so, wie sie von der Rechnung angezeigt wird.

So verwandelt sich die Gallusäure (Annalen, XXIX S. 180), wenn man sie einer Temperatur von 250° C. aussetzt, in Wasser, Kohlensäure und eine neue Säure, welche ich Metagallussäure nenne; diese letztere Säure giebt bei 250° Kohlensäure und Pyrogallussäure, beide rein.

Die Mekonsäure verwandelt sich, nach Robiquet's Versuchen, durch die Wirkung des siedenden Wassers oder bei einer Temperatur von 210° C., in reine Kohlensäure und in Metamekonsäure, und diese letztere giebt ihrerseits bei 250° C. unter neuer Kohlensäure-Entwicklung eine dritte Säure, die Pyromekonsäure. (Vergl. Liebig's Untersuchung in dies. Bd. d. Ann. S. 168.)

Ist die brenzliche Säure schwerflüchtig, so sind das Wasser und die Kohlensäure, welche ihre Bildung begleiten, geschwängert mit empyreumatischen Oelen; allein diese fremdartigen Stoffe müssen als Zersetzungsproducte der brenzlichen Säure selbst betrachtet werden, was daraus hervorgeht, dafs ihre Menge desto geringer ist, als man die Hitze mehr mäfsigt. So ist, nach Hrn. Dumas, das Product der Destillation von Citronensäure zuweilen kaum durch einige Spuren Oel verunreinigt, und es bleibt dabei so gut wie kein Rückstand.

Wenn sich eine Säure, vermöge ihrer Flüchtigkeit, der zur Entstehung eines brenzlichen Körpers geeigneten Hitze entzieht, und man verbindet sie mit einer Base, die

sie gehörig fixirt, so tritt sie dadurch in die Klasse der fixen organischen Säuren, und die vorhergehenden Bemerkungen werden anwendbar auf sie, nur bleibt die Kohlensäure, statt zu entweichen, mit dem unorganischen Oxyd verbunden. So verwandelt sich der essigsaure Baryt durch Destillation in kohlensauren Baryt und Essiggeist, der benzoësaure Kalk, nach Hrn. Mitscherlich und Peligot, in kohlensauren Kalk und eine besondere Substanz, welche ersterer mit dem Namen Benzin bezeichnet hat, und durch Destillation der Stearin- und Margarinsäure über Kalk hat Hr. Bussy neue Substanzen entdeckt, deren Bildung und Zusammensetzung sich auf gleiche Weise auslegen lassen. (*L'Institut. No.* 35. *p.* 13.)

XLVIII. *Bemerkungen über die Relationen zwischen der Zusammensetzung ternärer chemischer Verbindungen.*

Wie man gesehen, kündigt Hr. Pelouze in der vorhergehenden Notiz das Gesetz an, dafs jede brenzliche Säure, plus einer gewissen Quantität Wasser und Kohlensäure oder blofs eines dieser beiden Körper, immer die Zusammenstellung der Säure gebe, aus welcher sie entstanden ist. Ohne Zweifel dürfen wir erwarten, dafs dieser talentvolle Chemiker sich künftig noch näher über das von ihm aufgefundene Gesetz aussprechen werde. Mittlerweile wird die Bemerkung nicht überflüssig seyn, dafs dasselbe, in der Allgemeinheit wie bis jetzt aufgestellt, so gut wie kein Gesetz ist; denn, wenn man zwischen dem Wasser und der Kohlensäure kein bestimmtes Verhältnifs festsetzt, beschränkt es sich durchaus nicht auf die brenzlichen Säuren, so wenig wie auf die aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff bestehenden Säu-

ren überhaupt, sondern erstreckt sich auf alle ternären Verbindungen dieser Elemente. Immer läſst sich der Unterschied in der Zusammensetzung zweier ternären Verbindungen solcher Art durch eine gewisse Anzahl Atome von Wasser und Kohlensäure ausdrücken, und nicht bloſs von Wasser und Kohlensäure, sondern auch von Wasser und Kohlenwasserstoff, von Kohlenwasserstoff und Kohlensäure, kurz von irgend einem anderen Paare binärer Verbindungen der genannten Elemente, sobald diese Verbindungen nur nicht beide dieselben Elemente einschlieſsen. Ja man kann gar statt der zwei binären Verbindungen zwei ternäre nehmen, und so eine ternäre Verbindung im Allgemeinen immer als die Summe dreier anderen ternären Verbindungen darstellen. Am Klarsten übersieht man dieſs, wenn man den eben genannten Satz algebraisch ausdrückt. Zu dem Ende bezeichne man durch O, H, C die Elemente Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, durch a, b, c, a', b', c', a'', b'', c'', α, β, γ die Anzahl der Atome, die respective von diesen Elementen in den vier zu vergleichenden ternären Verbindungen vorhanden sind, und durch x, y, z respective die Anzahl der Atome der drei ersten dieser Verbindungen, welche einem Atome der vierten Verbindung gleich seyn sollen. Offenbar hat man dann die Gleichung:

$$xO_aH_bC_c+yO_{a'}H_{b'}C_{c'}+zO_{a''}H_{b''}C_{c''}=O_\alpha H_\beta C_\gamma \quad (I)$$

aus welcher für die Unbekannten x, y, z, da ihre Zahl eben so groſs ist als die der Elemente O, H, C, im Allgemeinen immer bestimmte Werthe hervorgehen [1]). Man hat daraus zunächst:

$$\left.\begin{array}{l} ax+a'y+a''z=\alpha \\ bx+b'y+b''z=\beta \\ cx+c'y+c''z=\gamma \end{array}\right\} \ldots\ldots (II)$$

1) Auf ähnliche Weise kann man auch eine Gleichung für fünf quaternäre Verbindungen bilden, und für die Coëfficienten von vier derselben bestimmte Ausdrücke herleiten.

und aus diesen Gleichungen wiederum mittelst des bekannten Eliminationsverfahrens:

$$x=\frac{\alpha(b''c'-b'c'')+\beta(a'c''-a''c')+\gamma(a''b'-a'b'')}{a(b''c'-b'c'')+b(a'c''-a''c')+c(a''b'-a'b'')}$$

$$y=\frac{\alpha(b''c-bc'')+\beta(ac''-a''c)+\gamma(a''b-ab'')}{a'(b''c-bc'')+b'(ac''-a''c)+c'(a''b-ab'')}$$

$$z=\frac{\alpha(b'c-bc')+\beta(ac'-a'c)+\gamma(a'b-ab')}{a''(b'c-bc')+b''(ac'-a'c)+c''(a'b-ab')}$$

Wir wollen uns hier nicht weiter mit diesem allgemeinen Problem befassen [1]), sondern nur den Fall betrachten, wo in der Gleichung (I) die Verbindung $O_{a'}H_{b'}C_{c'}$ Wasser, und die Verbindung $O_{a''}H_{b''}C_{c''}$ Kohlensäure bedeuten soll; klar ist, dafs dann seyn mufs $a'=1$; $b'=2$; $c'=0$; $a''=2$; $b''=0$; $c''=1$. Macht man diese Substitutionen in den Ausdrücken für x, y, z, so reduciren sich dieselben auf folgende:

$$x=\frac{2\alpha-\beta-4\gamma}{2a-b-4c}$$

$$y=\frac{(a-2c)\beta-(\alpha-2\gamma)b}{2a-b-4c}=\frac{\beta-bx}{2}$$

$$z=\frac{(2a-b)\gamma-(2\alpha-\beta)c}{2a-b-4c}=\gamma-cx.$$

1) Indefs ist nicht zu übersehen, dafs, wenn mehre der Gröfsen a, b, c, a', b', c', a'', b'', c'', α, β, γ, einander gleich sind, auch zwei der Gleichungen (II) identisch werden können, wodurch dann die Aufgabe aufhört eine bestimmte zu seyn. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn man berechnen wollte, wie viele Atome Weinsäure ($O_5H_4C_4$), Ameisensäure ($O_3H_2C_2$) und Citronensäure ($O_4H_4C_4$) einem Atome Bernsteinsäure ($O_3H_4C_4$) gleich wären. Bei dieser Aufgabe ist: $b=c=a''=b''=c''=\beta=\gamma$, ferner $a'=\alpha$ und $b'=c'$. Dadurch reduciren sich die drei Gleichungen (II) auf die beiden:

$$ax+a'y+bz=a'$$
$$bx+b'y+bz=b$$

woraus man nicht mehr die Unbekannten x, y und z gesondert darstellen, wohl aber zwei derselben durch die dritte ausdrükken kann, z. B. die beiden letzten durch die erste, wie folgt:

Hier sind y die Atome Wasser und z die Atome Kohlensäure, welche man zu x Atomen der ternären Verbindung $O_a H_b C_c$ addiren oder von ihnen abziehen mufs, damit sie, diese x Atome, einem Atome der Verbindung $O_\alpha H_\beta C_\gamma$ gleich werden. Wenden wir jetzt diese Ausdrücke auf die ternären Säuren an.

Um die verschiedenen Säuren dieser Art in erwähnter Beziehung mit einander zu vergleichen, ist es am zweckmäfsigsten, sie sämmtlich mit einer einzigen, übrigens willkührlich gewählten Säure zu vergleichen. Wir wählen dazu hier die Essigsäure $(O_3 H_6 C_4)$ und geben in folgender Tafel die Resultate einiger solcher Vergleiche. Der Kürze halber sind darin Wasser und Kohlensäure durch W und K bezeichnet; die Zahlen sind die nach den obigen Formeln gefundenen Werthe von x, y, z, jedoch, zur Fortschaffung der Brüche, multiplicirt mit den bei der Essigsäure stehenden Zahlen.

4	Ameisensäure	$(O_3H_2\ C_2\ )$	− 1 W − 4 K	= 1	Essigsäur.
4	Citronensäure	$(O_4H_4\ C_4\ )$	+ 1 W − 4 K	= 3	-
2	Gallussäure	$(O_6H_8\ C_7\ )$	+ 1 W − 2 K	= 3	-
2	Pyrogallussäur.	$(O_3H_6\ C_6\ )$	+ 3 W	= 3	-
2	Milchsäure	$(O_4H_8\ C_6\ )$	+ 1 W	= 3	-
1	Phocensäure	$(O_3H_{14}C_{10})$	+ 2 W + 2 K	= 3	-
8	Weinsäure	$(O_5H_4\ C_4\ )$	− 1 W − 12 K	= 5	-
8	Bernsteinsäure	$(O_3H_4\ C_4\ )$	+ 5 W − 4 K	= 7	-
8	Brenzweinsäur.	$(O_4H_6\ C_4\ )$	− 3 W − 4 K	= 7	-
4	Brenzschleims.	$(O_6H_4\ C_9\ )$	+ 13 W − 8 K	= 7	-
8	Brenzcitronens.	$(O_3H_4\ C_5\ )$	+ 11 W − 4 K	= 9	-
8	Schleimsäure	$(O_8H_{10}C_6\ )$	− 13 W − 12 K	= 9	-

$y = -(x+1)$ und $z = \frac{3}{2} - \frac{1}{2}x$.

Setzt man z. B. $x=1$, so wird $y=-2$ und $z=1$; setzt man $x=2$, so wird $y=-3$ und $z=\frac{1}{2}$. Es sind also unzählige Verhältnisse von Weinsäure, Ameisensäure und Citronensäure möglich, welche in der Zusammensetzung einem Atom Bernsteinsäure gleich kommen.

8 Mekonsäure	$(O_7\ H_4\ C_7) + 11\,W - 20\,K = 9$	Essigs.
4 Metamekons.	$(O_{10} H_8\ C_{12}) + 11\,W - 12\,K = 9$	-
4 Buttersäure	$(O_3\ H_{10} C_8) + 7\,W + 4\,K = 9$	-
4 Chinasäure	$(O_9\ H_{18} C_{15}) + 9\,W = 15$	-
4 Capronsäure	$(O_3\ H_{18} C_{12}) + 9\,W + 12\,K = 15$	-
4 Benzoësäure	$(O_3\ H_{10} C_{14}) + 25\,W + 4\,K = 15$	-
8 Kamphersäure	$(O_5\ H_{16} C_{10}) + 5\,W + 12\,K = 23$	-
8 Kaprinsäure	$(O_3\ H_{28} C_{18}) + 29\,W + 44\,K = 47$	-

Aus dieser Tafel ergeben sich leicht ähnliche Beziehungen zwischen je zwei oder mehren der in ihr aufgeführten Säuren [1]). Wir wollen nur einige der merkwürdigsten daraus hervorheben:

1) Hier beiläufig noch eine Bemerkung. Man könnte vielleicht im ersten Augenblick meinen, jedes beliebige Verhältnifs von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff lasse sich durch ein gewisses Verhältnifs von Wasser und Kohlensäure ausdrücken. Dafs dem aber nicht so sey, davon überzeugt man sich leicht mittelst der Gleichung:

$$p\,OH_2 + q\,O_2C = O_\alpha H_\beta C_\gamma$$

worin p und q die Anzahl der Atome Wasser und Kohlensäure, und α, β, γ die aus ihrer Addition hervorgehende Anzahl von Sauerstoff-, Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen bezeichnen. Diese Gleichung liefert die folgenden drei:

$$p + 2q = \alpha\ ;\ 2p = \beta\ ;\ q = \gamma,$$

aus denen ersichtlich, dafs p und q willkührlich gewählt werden können, und, wenn diefs geschehen ist, die Werthe von α, β, γ bestimmt sind, dafs sich aber umgekehrt α, β, γ nicht alle drei willkührlich wählen lassen, weil zwei dieser Gröfsen schon die Werthe von p und q festsetzen. Sollen α, β, γ durch die Summe oder Differenz einer gewissen Anzahl Atome von Wasser und Kohlensäure vorstellbar seyn, so müssen sie, wie es die Elimination von p und q aus den drei letzten Gleichungen ergiebt, der Bedingung $2\alpha - \beta - 4\gamma = 0$ Genüge leisten (worin das Vorzeichen von p und q das von α, β, γ bedingt). Nur diese Relation zwischen den drei Elementen kann aus einer Addition oder Subtraction von Wasser und Kohlensäure entspringen; und sie ergiebt sich auch immer aus einer ternären Differenz $x O_a H_b C_c - O_{a'} H_{b'} C_{c'}$, wenn:

$$x = \frac{(2a' - b' - 4c')}{(2a - b - 4c)}.$$

3 Ameisensäure	= 1 Citronensäure	+ 1 W	+ 2 K
5 Ameisensäure	= 2 Weinsäure	+ 1 W	+ 2 K
6 Weinsäure	= 5 Citronensäure	+ 2 W	+ 4 K
7 Citronensäure	= 6 Bernsteinsäure	+ 2 W	+ 4 K
7 Ameisensäure	= 2 Bernsteinsäure	+ 3 W	+ 6 K
7 Weinsäure	= 5 Bernsteinsäure	+ 4 W	+ 8 K

Man sieht, die Atomenmengen von Wasser und Kohlensäure, die der einen Säure hinzuzufügen sind, damit sie in ihrer Zusammensetzung der andern gleich werde, stehen immer in dem Verhältnifs 1 : 2.

Zieht man auch die Benzoësäure mit in den Vergleich, so erhält man:

5 Citronensäure	= 1 Benzoësäure	+ 5 W	+ 6 K
6 Weinsäure	= 1 Benzoësäure	+ 7 W	+ 10 K
15 Ameisensäure	= 1 Benzoësäure	+ 10 W	+ 16 K
30 Bernsteinsäure	= 7 Benzoësäure	+ 25 W	+ 22 K

Hier zeigt sich zwischen W und K nicht das Verhältnifs 1 : 2; nimmt man aber an, der Benzoësäure kämen noch zwei Atome Wasser zu, d. h. es gehörte zu ihrer eigentlichen Zusammensetzung noch ein Atom mehr als sie schon in dem bei 100° C. getrockneten Bleisalz besitzt, so stellt sich das genannte Verhältnifs wieder ein, denn man hat:

5 Citronensäure	= 1 Benzoësäure	+ 3 W	+ 6 K
6 Weinsäure	= 1 Benzoësäure	+ 5 W	+ 10 K
15 Ameisensäure	= 1 Benzoësäure	+ 8 W	+ 16 K
30 Bernsteinsäure	= 7 Benzoësäure	+ 11 W	+ 22 K

Setzt man ferner voraus, die Essigsäure, deren Zusammensetzung in der ersten Tafel als $3O + 6H + 4C$ angenommen ist, enthalte noch ein Atom ihr nicht wesentlichen Wassers, so bekommt man, wenn man diefs Atom Wasser von der Säure abzieht und dem übrigen Wasser beizählt, auch die Benzoësäure, nach der eben gemachten Hypothese wiederum als bestehend aus $O_5 H_{14} C_{14}$ ansieht, folgenden Vergleich:

8 Weinsäure	—6 W	—12 K	=	5 Essigsäure
4 Ameisensäure	—2 W	— 4 K	=	1 Essigsäure
8 Bernsteinsäure	—2 W	— 4 K	=	7 Essigsäure
4 Citronensäure	—2 W	— 4 K	=	3 Essigsäure
4 Benzoësäure	+2 W	+ 4 K	=	15 Essigsäure

also abermals zwischen W und K das Verhältnifs 1 : 2.

Man könnte auf den ersten Blick versucht seyn, in dem vielfältigen Vorkommen des Verhältnisses 1 : 2 ein neues Naturgesetz zu ahnen, und doch ist es nur eine nothwendige Folge davon, dafs bei jeder der bisher angeführten Säuren (bei der Ameisen-, Bernstein-, Citronen- und Weinsäure in Wirklichkeit, bei der Benzoë- und Essigsäure nach den eben gemachten Hypothesen) die Zahl der Wasserstoffatome denen der Kohlenstoffatome gleich ist, und dafs überdiefs die Zahl der Wasserstoffatome (oder Kohlenstoffatome) bei irgend einer dieser Säuren der Zahl der Wasserstoffatome (oder Kohlenstoffatome) bei einer andern Säure entweder gleich kommt, oder ein Multiplum von ihr ist, d. h. dafs

entweder $b=c=\beta=\gamma$ oder $b=c=n\beta=n\gamma$.

In der That macht man diese Substitutionen in de[n] Ausdrücken:

$$y=\frac{(a-2c)\beta-(\alpha-2\gamma)b}{2a-b-4c}\ ;\ z=\frac{(2a-b)\gamma-(2\alpha-\beta)...}{2a-b-4c}$$

oder in den einfacheren:

$$y=\frac{\beta-bx}{2}\ ;\ z=\gamma-cx$$

so ergiebt sich $y:z=1:2$.

Der eben genannte Fall, dafs $b=c=n\beta=n\gamma$ ... ist nur ein besonderer von dem, dafs $\beta:\gamma=b:c$ w... wodurch $y:z=b:2c$ würde. Ein Beispiel hievon ... ben die Essigsäure und die Capronsäure; bei erster[er] $\beta:\gamma=6:4$, bei letzterer $b:c=18:12$, also findet ... schen beiden das Verhältnifs $\beta:\gamma=b:c$ statt. Die ... menmengen von Wasser und Kohlensäure, welch[e] ... einen dieser Säuren hinzugefügt werden müssen, u[m] ... andere zu erhalten, werden also in dem Verh...

$18:2\times 12 = 18:24 = 3:4$ stehen, und wirklich findet man auch in der erstern Tafel

15 Essigsäure = 4 Capronsäure + 9 W + 12 K.

Vergleicht man die Butter-, Phocen- und Capronsäure mit der Essigsäure, in der Annahme, dafs letzterer die Zusammensetzung $O_2 H_4 C_4$ zukomme, so erhält man:

4 Buttersäure — 2 W + 4 K = 9 Essigsäure
1 Phocensäure — 1 W + 2 K = 3 Essigsäure
4 Capronsäure — 6 W + 12 K = 15 Essigsäure

also wiederum zwischen W und K oder vielmehr ihren Coëfficienten y und z das Verhältnifs 1:2, aber diefsmal negativ. Setzt man das Verhältnifs $y:z$, wie es die beiden ersten der vorigen Ausdrücke liefern $= -\frac{1}{2}$, und macht darin $\gamma = \beta = 2\alpha$, wie es die eben für die Essigsäure gemachte Hypothese verlangt, so wird man finden, dafs die Forderung erfüllt wird, wenn $b = 2(c-a)$, d. h. wenn in der mit der Essigsäure verglichenen Säure die Anzahl der Wasserstoffatome doppelt so grofs ist als die Differenz zwischen der Anzahl der Kohlenstoffatome und der der Sauerstoffatome. Ein Blick auf die frühere Tafel zeigt, dafs diefs bei der Butter-, Phocen- und Capronsäure wirklich der Fall ist.

Vergleicht man nun endlich, um das von Hrn. Pelouze aufgestellte Gesetz zu prüfen, die brenzlichen Säuren mit denen, aus welchen sie entstehen, so findet sich, dafs in dieser Beziehung zwischen beiden nichts vorhanden ist, was sie vor andern Säuren besonders auszeichnete. Die bisher bekannten Analysen führen zu folgenden Gleichungen:

3 Citronensäure	= 2 Brenzcitronens.	+ 2 W	+ 2 K
2 Gallussäure	= 2 Pyrogallussäure	+ 2 W	+ 2 K
14 Schleimsäure	= 9 Brenzschleims.	+ 52 W	+ 3 K
7 Weinsäure	= 5 Brenzweins.	— 1 W	+ 8 K

Möglich indefs, dafs Hr. Pelouze neuere Analysen angestellt hat, wodurch die bei der Brenzcitronensäure und Pyrogallussäure, in Folge von Dumas's und seinen eigenen Untersuchungen (Annalen, Bd. XXIX S. 37 und

180), stattfindende Gleichheit zwischen der Atomenmenge des Wassers und der Kohlensäure auf die übrigen Säuren ausgedehnt würde, was indefs, wenn man es auch für die Brenzweinsäure (für welche die Resultate von Gruner in Trommsdorff's Neuem Journ. Bd. 24 St. 2 S. 82, benutzt wurden) zugeben möchte, für die Brenzschleimsäure nicht recht wahrscheinlich scheint, zumal sich auch die eben erwähnte Gleichheit zwischen dem Wasser und der Kohlensäure bei nicht brenzlichen Säuren, z. B. der Phocensäure darbietet.

Wir haben diese Betrachtungen etwas ausführlich entwickelt, weil wir glauben, dafs sie geeignet sind zu zeigen, welchen Nutzen der wissenschaftliche Chemiker bei ähnlichen Speculationen, wie die obigen, aus der Kenntnifs der Elemente der Algebra ziehen könne. *P.*

XLIX. *Ueber die Zusammensetzung des Asparamids und der Asparaginsäure; von Justus Liebig.*

Mit der Abhandlung der HH. Boutron-Charlard und Pelouze, die im XXVIII. Bd. S. 184 dieser Annalen abgedruckt ist, wurde mir von den Verfassern zugleich eine gewisse Menge ausgezeichnet schönes Asparamid und Asparaginsäure zugesandt. Ich bin dadurch bewogen worden, diese beiden Körper einigen analytischen Versuchen zu unterwerfen. Die von mir erhaltenen Resultate stimmten aber weder in dem Atomverhältnifs, noch in der procentischen Zusammensetzung mit den Analysen der HH. Boutron-Charlard und Pelouze überein. Ich schrieb diese Abweichung einer Unreinheit in den von mir analysirten Substanzen zu, obgleich ich keine auffinden konnte, und nachdem ich Hrn. Pelouze mit der-

selben bekannt gemacht hatte, sandte er mir eine neue Portion von ganz reinem Asparamid und Asparaginsäure.

Erst die vollkommene Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der letzteren mit meinen früheren Analysen gab mir die Gewifsheit, dafs der Unterschied mit den Analysen der HH. Boutron-Charlard und Pelouze nicht in der ungleichen Reinheit der Substanzen gelegen habe, sondern dafs er in einem Fehler in den Analysen der Letzteren liege, dessen Ursache mir unbekannt ist. Ich habe folgende Resultate erhalten:

0,6265 Asparamid verloren bei 120° 0,076 Wasser
0,7825 - - - - 0,0955 .

Darnach enthalten 100 Theile krystallisirtes Asparamid 12,133 Wasser.

I. 0,5505 Gr. *wasserfreies* Asparamid lieferten 0,728 Kohlensäure und 0,308 Wasser

II. 0,687 - - - - - - - 0,916 Kohlensäure und 0,379 Wasser

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

I.	II.	
36,55	36,8678	Kohlenstoff
21,17	21,2012	Stickstoff
6,21	6,1293	Wasserstoff
36,07	35,8017	Sauerstoff

0,500 Gr. *wasserhaltiges* Asparamid lieferten ferner 0,585 Kohlensäure und 0,308 Wasser, entsprechend in 100 Theilen:

32,351	Kohlenstoff
18,734	Stickstoff
6,844	Wasserstoff
42,021	Sauerstoff.

Berechnet man nach diesen Zahlen die theoretische Zusammensetzung des Asparamids, so erhält man folgende Atomverhältnisse:

Wasserfreies Asparamid.			Krystallisirtes Asparamid.		
C^8	611,492	36,74	C^8	611,492	32,35
N^4	354,072	21,27	N^4	354,072	18,73
H^{16}	98,836	5,94	H^{20}	124,794	6,60
O^6	600,000	36,05	O^8	800,000	42,32
	1664,394	100		1890,358	100.

Aus dieser Zusammensetzung des wasserfreien und kı stallisirten Asparamids, deren Analysen sich gegensei controliren, ergiebt sich die Richtigkeit der obigen Kı stallwasser-Bestimmung, nach welcher die erhalten 12,133 Proc. Krystallwasser genau 2 At. entsprechen.

Die Asparaginsäure, welche ich der Analyse unt worfen habe, war nicht in dem Grade rein wie das A paramid; obgleich blendend weifs und in kleinen pe mutterglänzenden Schuppen krystallisirt, hinterliefs dennoch, nach dem Verbrennen auf einem Platinble Spuren von Asche, die aber so gering waren, dafs auf die Richtigkeit des Atomverhältnisses ihrer Elemei keinen Einflufs haben konnte. Bei 120° verlor sie nicl an ihrem Gewichte, und gab beim Verbrennen mit K pferoxyd ein Gasgemenge von Stickstoff und Kohl säure in dem Verhältnifs 1:8.

I.	0,251	lieferten	0,329	Kohlensäure und	0,126	Wass
II.	0,3575	-	0,465	- -	0,173	-
III.	0,4875	-	0,636	- -	0,232	-

Diefs giebt für ihre Zusammensetzung in 100 Th.:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	36,122	35,946	36,056
Stickstoff	10,421	10,317	10,420
Wasserstoff	5,377	5,377	5,311
Sauerstoff	47,769	48,080	48,213

und für ihre theoretische Zusammensetzung im krystall sirten Zustande:

8 At.	Kohlenstoff	=611,492	36,507
2 -	Stickstoff	=177,036	10,509
14 -	Wasserstoff	= 87,355	5,215
8 -	Sauerstoff	=800,000	47,769
		1675,883	100.

Die krystallisirte Asparaginsäure enthält aber noch sser, was sie bei ihrer Vereinigung mit Salzbasen ebt. Wenn man nach dem von Pelouze und Bou-n-Chalard aufgefundenen Mischungsgewichte (1462 1451) die Zahlen vergleicht, welche die Analyse der Bleioxyd gebundenen Asparaginsäure geliefert hat, so ebt sich daraus, dafs sie im krystallisirten Zustande tome Wasser enthält, und ihre Zusammensetzung im serfreien Zustande wäre folgende:

8 At.	Kohlenstoff	=611,492	42,16
2 -	Stickstoff	=177,036	12,20
10 -	Wasserstoff	= 62,397	4,37
6 -	Sauerstoff	=600,000	41,27
		1450,925	100.

Wenn man nun zur Zusammensetzung der wasser-n Asparaginsäure $8C+2N+10H+6O$
t. Ammoniak addirt $2N+6H$

rhält man $8C+4N+16H+6O$
genau die Zusammensetzung des *wasserfreien* Aspa-ds.

Die zwei Atome Wasser, welche diese Verbindung krystallisirten Zustande enthält, gingen demnach bei r Zerlegung in Ammoniak und Asparaginsäure in die immensetzung der letzteren mit über, aber diese Zer-ung geht vor sich, ohne dafs die *Elemente* des Was-zu Hülfe genommen werden müssen.

Daraus geht denn hervor, dafs das Asparamid zu Klasse von Amiden nicht gerechnet werden darf, son-

dern es gehört einer andern an, wo eine wasserfreie Sauerstoffsäure mit Ammoniak zu einem Körper verbunden ist, der mit Ammoniaksalzen keine Aehnlichkeit besitzt, obgleich er im krystallisirten Zustande genau die Menge Wasser enthält, welche dem Atomverhältnifs des Wassers in den Ammoniaksalzen entspricht, die durch Sauerstoffsäuren gebildet werden; allein dieses Wasser kann durch Wärme daraus entfe rntwerden, ohne dafs die Verbindung selbst geändert wird. Dieses Verhalten scheint mir die Ansicht von der Natur des Harnstoffs, so wie sie von französischen Chemikern angenommen worden ist, sehr in Frage zu stellen. Dumas betrachtet ihn als ein Amid des Kohlenoxyds; allein er entsteht durch Verbindung von Cyansäure mit Ammoniak [1]). Man kann ihn dem Asparamid ganz ähnlich zusammengesetzt betrachten. Als ein Amid des Kohlenoxyds müfste er durch Verbindung des Phosgengases mit Ammoniak hervorgebracht werden, ein Versuch der ganz entscheidend wäre; allein die von John Davy dargestellte Verbindung zerfällt nach ihm mit Wasser sogleich in kohlensaures Ammoniak und Salmiak.

In allen Fällen besitzt der Harnstoff mit dem Asparamid mehr Aehnlichkeit als mit den Amiden, so wie sich das letztere mit Wasser verbindet, so sehen wir in den Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren dieses Wasser durch Säuren vertreten. Man wird also vorläufig dem Asparamid seinen älteren Namen Asparagin wieder geben müssen.

Ein Zusammenhang oder eine Analogie des Asparagins mit dem Caffein und eine Umwandlung des letzteren in Asparaginsäure und Ammoniak läfst sich mit den Resultaten der angeführten Analysen nicht ferner in Uebereinstimmung bringen.

1) Der Harnstoff läfst sich auch als ein wasserhaltiges Cyan-Amid betrachten. Siehe Annal. Bd. XIX S. 491. *P.*

1834. ANNALEN *No.* 15.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

L. *Vierte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Hrn. Michael Faraday.*

(Aus einem vom Hrn. Verfasser übersandten besonderen Abzug seiner Abhandlung in den *Philosoph. Transact.* f. 1833. — Die dritte Reihe findet sich in diesen Annalen, Bd. XXIX S. 274 und 365, die zweite im Bd. XXV S. 142, und die erste eben daselbst, S. 91. *P.*)

IX. Ueber ein neues Gesetz der Elektricitätsleitung.

380) Im Verfolge einer der Königl. Gesellschaft noch vorzulegenden Untersuchung über elektro-chemische Zersetzungen bin ich auf Wirkungen eines sehr allgemeinen und bisher unbeachteten Gesetzes der Elektricitätsleitung gestoſsen, welche mich zwar nicht zu den gesuchten Resultaten geführt, dafür aber hinreichend entschädigt haben durch das neue und wichtige Interesse, welches sie einem ausgedehnten Zweige der Elektricitätslehre verleihen.

381) Ich wandte Eis und sonstiges Gefrornes an, theils als Querwände in der zu zersetzenden Substanz, theils als Poldrähte einer voltaschen Batterie, in der Hoffnung, dadurch gewisse Elemente bei ihrem Uebergang verfolgen und auffangen zu können, sah mich aber plötzlich in meiner Untersuchung gehemmt, da ich fand, daſs das Eis ein Nichtleiter der Elektricität war; denn sobald eine dünne Schicht von ihm in den Kreis einer sehr kräftigen voltaschen Batterie eingeschaltet wurde, hatte die Durchleitung der Elektricität und jede Zersetzung ein Ende [1]).

1) Diese Beobachtung machte schon Erman i. J. 1802 (Gilb. Ann., Bd. XI S. 166), ohne sie indeſs so zu verallgemeinern, wie es der geehrte Hr. Verfasser des vorliegenden Aufsatzes gethan. — Interessant wäre es zu wissen, ob (wie es wahrscheinlich ist)

382) Anfänglich, während des Frostwetters Ausgang Januars 1833, wurden die Versuche mit gemeinem Eis angestellt; allein, da die Ergebnisse wegen Unvollkom menheit der Vorrichtungen trügerisch waren, wählte ic die folgende untadelhaftere Form des Experiments.

383) Ich liefs Zinngefäfse verfertigen, offen an ei nem Ende, fünf Zoll hoch, fünf Viertelzoll lang und dr bis fünf Achtelzoll breit. In diesen wurden mittelst Kork stücke Platinplatten befestigt, doch so, dafs sie nicht di Zinngefäfse berührten. Zuvor waren an die Platten Ku pferdrähte gelöthet, die, wenn es erforderlich wurd leicht mit einer voltaschen Säule verbunden werden konn ten. Dann wurde destillirtes Wasser, das zuvor dre Stunden lang gekocht hatte, in die Gefäfse gegossen, un durch ein Gemenge von Salz und Schnee zum Gefriere gebracht, so dafs zwischen dem Platin und Zinn reine durchsichtiges und festes Eis befindlich war. Endlic setzte ich diese Metalle mit den Polen des voltasche Apparats in Verbindung und schlofs zugleich einen Gal vanometer mit in die Kette ein.

384) Beim ersten Versuch war der $3\frac{1}{2}$ Zoll lang und $\frac{7}{8}$ Zoll breite Platinpol ganz im Wasser oder Eis untergetaucht, und da das Gefäfs $\frac{4}{8}$ Zoll in Breite ent hielt, betrug die Dicke des die beiden Metalle trennen den Eises im Mittel $\frac{1}{4}$ Zoll, und die Gröfse seiner Be rührungsfläche mit beiden Polen beinahe 14 Quadratzol Noch nach der Gefrierung des Wassers wurde das Ge fäfs in der Kältemischung erhalten, und der Contact de Zinns und des Platins vollzogen mit den Enden eine gut geladenen voltaschen Batterie, bestehend aus 20 Paa ren vierzölliger Platten (mit Doppelplatten von Kupfer) Nicht die geringste Ablenkung der Galvanometernade stellte sich ein.

385) Das Gefäfs wurde nun aus der Kältemischun genommen und am Boden gelinde erwärmt, ohne indef

Wasser, welches künstlich unter dem Gefrierpunkt flüssig er halten worden, noch Elektricität leite. *P.*

die Verbindung mit der Batterie zu unterbrechen. Das Eis begann zu schmelzen, aber die Nadel bewegte sich nicht sogleich; erst als das Thauen so weit vorgerückt war, dafs Theile von dem am Platinpol sitzenden Eise schmolzen, trat Leitung ein; dann aber war sie so stark, dafs die Galvanometernadel bleibend fast 70° abgelenkt wurde.

386) Bei einem anderen Versuch war von einem 5 Zoll langen und $\frac{1}{8}$ Zoll breiten Platinspatel ein vier Zoll langes Stück in dem Eise befestigt, und letzteres zwischen den beiden Metallen nur $\frac{3}{16}$ Zoll dick. Dennoch isolirte diese Vorrichtung so vollkommen wie die frühere.

387) Es wurde nun etwas Wasser in das Gefäfs auf das Eis gegossen; allein es trat keine Leitung ein, wiewohl offenbar flüssiges Wasser vorhanden war. Diefs hatte seinen Grund darin, dafs die kalten Metalle das mit ihnen in Berührung kommende Wasser zum Gefrieren brachten und dadurch den noch flüssigen Theil desselben isolirten; ein guter Beleg von der Nichtleitungsfähigkeit des Eises, indem er zeigt, wie dünn die Schicht zu seyn braucht, um dem Strom der Batterie den Durchgang zu verwehren. Als auch Theile dieser dünnen Schicht an *beiden* Metallen schmolzen, trat Leitung ein.

388) Nach Erwärmung des Zinns und Fortnahme des Eisstücks fand sich, dafs, weil einer der Korke nachgegeben hatte, das Platin mit einem seiner Ränder fast mit der innern Oberfläche des Zinns in Berührung gekommen war; allein ungeachtet der aufserordentlichen Dünnheit des daselbst zwischen den Metallen befindlichen Eises ging keine merkliche Menge von Elektricität hindurch.

389) Diese Versuche wurden mehrmals mit gleichem Erfolge wiederholt. Zuletzt wurde eine Batterie von 15 Trögen oder 150 Paaren vierzölliger Platten stark geladen angewandt; allein auch dann ging keine merkliche Elektricitätsmenge durch die Eishülle.

390) Es schien anfänglich, als wenn zuweilen Ausnahmen von der Regel vorkämen; allein sie ließsen sich immer auf störende Ursachen zurückführen. Das Wasser muſs jedesmal gut gefroren seyn, wiewohl es nicht nöthig ist, daſs das Eis sich von Pol zu Pol erstrecke, vielmehr reicht eine Hülle von ihm um Einen Pol schon hin die Leitung aufzuheben. Wenn indeſs ein Theil des Wassers flüssig bleibt, ist die unvermeidliche Aussetzung des Apparats an die Luft oder die Annäherung der Hände schon hinlänglich, um an der oberen Fläche des Wassers und Eises eine flüssige Schicht hervorzurufen, die sich vom Platin bis zum Zinn erstreckt, und dann tritt Leitung ein. Wenn ferner Korkstücke zur Festhaltung des Platins angewandt werden, und, durch die Eintauchung in das Wasser, inwendig feucht oder naſs geworden sind, so ist es nützlich, eine solche Kälte anzuwenden, daſs das in ihnen enthaltene Wasser mit gefriere, sonst läuft man Gefahr, daſs ihre Berührungsfläche mit dem Zinn sich während der Handhabung erwärmt, wodurch dann dieser Theil leitend wird, und da das Innere schon zur Leitung bereit steht, der Strom hindurchgeht. Das Wasser muſs rein seyn, nicht nur um einfache Resultate zu erhalten, sondern auch um zu verhindern, daſs nicht beim Gefrieren eine geringe Menge concentrirter Salzlösung entstehe, welche flüssig bleibt, und indem sie das Eis durchzieht oder in dessen durch Contraction gebildete Risse eindringt, ein dem Eise selbst nicht angehöriges Leitvermögen zeigen kann.

391) Einmal ward ich überrascht zu finden, daſs, nachdem viel Eis aufgethaut worden, dennoch die Leitungsfähigkeit nicht wieder hergestellt war. Ich fand jedoch, daſs das Korkstück, welches den Draht hielt, gerade dort, wo er mit dem Platin vereinigt war, so tief in das Eis eintauchte, daſs es mit dem Eise selbst das Platin vor dem Contact mit dem Geschmolzenen schützte, längst noch als man diesen Contact hergestellt glaubte.

392) Die Isolation mittelst Eis ist jedoch für eine Elektricität von hoher Intensität nicht wirksam. Als ich ein divergirendes Goldblatt-Elektrometer mit dem am Platin sitzenden Draht berührte, während der Zinnkasten mit der Hand oder mit einem anderen Draht berührt wurde, ward das Elektrometer sogleich entladen (419).

393) Wiewohl eine Elektricität von so schwacher Spannung, daſs sie das Elektrometer nicht mehr zum Divergiren bringt, noch, wenn auch in sehr geringen Mengen (419), durch Eis gehen kann, so ist doch die Beziehung des Wassers und Eises zu der Elektricität des voltaschen Apparats nicht weniger auſserordentlich an sich oder weniger wichtig in ihren Folgen.

394) Da es nicht wahrscheinlich schien, daſs die Leitungsfähigkeit im flüssigen Zustande und der Verlust derselben beim Gefrieren dem Wasser allein angehöre, so suchte ich sogleich diese Eigenschaft in andern Fällen zu ermitteln, und erkannte sie als eine sehr allgemeine. Zu diesem Zwecke wurden Körper gewählt, welche in gewöhnlicher Temperatur starr und in höherer schmelzbar waren, und eine solche Zusammensetzung hatten, daſs aus anderen, von der elektromagnetischen Action hergenommenen Gründen zu folgern stand, sie würden das Wasser ersetzen können. Als Elektricitätsquelle wurde eine voltasche Batterie von zwei Trögen oder zwanzig Paaren vierzölliger Platten (384) gebraucht, und in deren Kreis ein Galvanometer eingeschaltet, um die Gegenwart oder Abwesenheit eines Stromes anzuzeigen.

395) Als ich ein wenig Chlorblei über einer Weingeistlampe auf einem Scherben einer florentiner Flasche schmolz, und in dasselbe zwei mit den Polen der Batterie verbundene Platindrähte steckte, trat augenblicklich eine mächtige Wirkung ein, der Galvanometer wurde aufs Stärkste ergriffen und das Chlorblei rasch zersetzt. Nach Fortnahme der Lampe erstarrte das Chlorid und

sogleich hörte der Strom mit seinen Wirkungen gänzlich auf, wiewohl die Platindrähte darin eingeschlossen blieben, nicht mehr als ein Sechszehntel-Zoll von einander entfernt. Bei abermaliger Erwärmung ging der elektrische Strom wieder über, sogleich als die Schmelzung so weit vorgeschritten war, dafs flüssige Masse die Pole verband.

396) Als das Chlorid blofs mit Einfügung Eines Drahts geschmolzen und darauf die Flüssigkeit mit dem andern berührt wurde, bildete sich, weil dieser kalt war, an seinem Ende ein Knopf von erstarrter Substanz, und deshalb ging kein Strom über. Nur wenn dieser Draht so heifs ward, dafs er mit der flüssigen Masse in Berührung kommen konnte, trat Leitung ein, und zwar eine sehr kräftige.

397) Mit Chlorsilber und chlorsaurem Kali auf gleiche Weise verfahren, wurden dieselben Resultate erhalten.

398) Sobald in diesen Fällen der Strom überging, trat Zersetzung der Substanz ein; doch den elektrochemischen Theil dieser Untersuchung werde ich, mit allgemeineren Ansichten, künftig in einem Aufsatz behandeln [1]).

399) Andere Substanzen, welche nicht auf Glas geschmolzen werden konnten, wurden es vor dem Löthrohr auf Platin, welches mit einem Pol der Batterie verbunden war, und dann wurde ein mit dem andern Pol verbundener Draht in dieselben getaucht. Auf diese Weise zeigten auch Chlornatrium, schwefelsaures Natron,

1) Schon 1801 wufste H. Davy, dafs »trockner Salpeter, trocknes Aetzkali und Aetznatron zu Leitern des Galvanismus werden, wenn man sie durch starke Hitze flüssig mache« (*Journal of the Royal Institution* 1802, *p.* 53, nahm indefs nicht das allgemeine Gesetz gewahr, mit dessen Entwicklung ich beschäftigt gewesen bin. Merkwürdig ist, dafs er elf Jahre später sagen sollte: Es giebt, aufser den Wasser enthaltenden, keine Flüssigkeiten, welche fähig sind das Verbindungsmittel zwischen dem Metall oder den Metallen des voltaschen Apparats abzugeben. *Elements of chemical philosophy*, *p.* 169.

eioxyd, ein Gemenge von kohlens. Kali und Natron s. w. genau die bereits beschriebenen Erscheinungen. üssig, leiteten sie und wurden zersetzt; erstarrt, wenn ch noch heifs, isolirten sie den Strom der Batterie, bst wenn vier Tröge angewandt wurden.

400) Zuweilen brachte ich die Substanzen in gebo- ıe Röhren von grünem Glase, und steckte, wenn sie ssen, die Platinpole von beiden Seiten hinein. (Siehe ;. 5 Taf. II.) Auch in diesen Fällen wurden im All- neinen die bereits beschriebenen Versuche erhalten, :h war mit dieser Vorrichtung der Vortheil verknüpft, s, während die Substanz leitete und zersetzt wurde, endliche Anordnung der Elemente beobachtet wer- ı konnte. So gab Jodkalium oder Jodblei am positi- ı Pol Jod und am negativen Kalium oder Blei. Chlor- und Chlorsilber gaben Chlor am positiven und Jod ɪr Silber (*metals*) am negativen Pol. Salpeter und ɔrsaures Kali gaben Sauerstoff u. s. w. am positiven, i und selbst Kalium am negativen.

401) Für Substanzen, welche zu ihrem Schmelzen e sehr hohe Temperatur erforderten, wurde folgende richtung getroffen. Mit einem Pol der Batterie wurde Platindraht verbunden und sein Ende zu einem klei- Ringe umgebogen, wie es Berzelius für Löthrohr- suche vorschreibt. Dann wurde etwas Salz, Glas, oder e andere Substanz mittelst des gewöhnlichen Löthrohrs r auch zuweilen mittelst des Knallgebläses auf diesem g geschmolzen, und wenn der, von dem Ring gehal- :, Tropfen durch und durch heifs und flüssig war, dem andern Pole her ein Platindraht mit ihm in ührung gesetzt, worauf dann die Erscheinungen ein- en.

402) Die folgenden, in chemischer Hinsicht aus ver- edenen Klassen genommenen Substanzen zeigten sich em Gesetze unterthan. Die Liste liefse sich ohne ifel aufserordentlich erweitern; ich hatte indefs nicht

Zeit mehr zu thun, als das Gesetz durch eine hinreichende Zahl von Beispielen zu bestätigen.

Zuerst *Wasser*; dann unter den *Oxyden:* Kali, Bleioxyd, Antimonglas, Antimonoxydul, Wismuthoxyd; — von *Chloriden:* das von Kalium, Natrium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Zink, Blei und Silber, das Chlorür von Kupfer, Zinn und Antimon; — von *Jodiden:* das von Kalium, Zink, Blei und Quecksilber, nebst Zinnjodür; — Fluorkalium, Cyankalium, Schwefelcyankalium; — unter den *Salzen:* chlorsaures Kali, salpetersaures Kali, Natron, Baryt, Strontian, Blei-, Kupfer- und Silberoxyd, schwefelsaures Natron und Blei; schwefelsaures Quecksilberoxydul; phosphorsaures Kali, Natron, Blei- und Kupferoxyd; glasige Phosphorsäure oder saurer phosphorsaurer Kalk; kohlensaures Kali und Natron, einzeln und gemischt; Borax, borsaures Bleioxyd, borsaures Zinnoxyd; einfach und doppelt chromsaures Kali, chromsaures Bleioxyd, essigsaures Kali; — unter den *Sulphureten:* Schwefelantimon, Schwefelkalium, gewöhnliches und durch Wasserstoffgas aus schwefelsaurem Kali reducirtes; — kieselsaures Kali, mineralisches Chamäleon.

403) Höchst interessant ist es bei denjenigen dieser Substanzen, welche erweichen bevor sie fliefsen, zu beobachten, bei welchem Punkt sie das Leitvermögen erlangen und bis zu welchem Grade dasselbe durch eine vollkommene Liquidität erhöht wird. Erhitzt man z. B. borsaures Bleioxyd über der Lampe auf Glas, so wird es so weich als Syrup, allein es leitet nicht; erst wenn man die Hitze mit dem Löthrohr verstärkt und es zu hellem Glühen bringt, wird es leitend. Wenn es vollkommen flüssig geworden ist, leitet es mit ungemeiner Leichtigkeit.

404) Ich will damit nicht läugnen, dafs nicht ein Theil der gesteigerten Leitungsfähigkeit in diesen Fällen des Erweichens wahrscheinlich von der Temperatur-Erhöhung herrühre (432. 445); allein ich zweifle nicht, dafs

bei weitem der gröſsere Theil von dem Einfluſs des zuvor beschriebenen Gesetzes, welches in diesen Fällen allmälig, statt plötzlich, in Wirksamkeit tritt, herzuleiten sey.

405) Folgende Körper erlangen beim Flüssigwerden kein Leitvermögen:

Schwefel, Phosphor, Jodschwefel, Zinnjodid, Operment, Realgar, Eisessig, Gemenge von Margarin- und Oelsäure, künstlicher Kampher, Koffein, Zucker, Fettwachs, Stearin von Cacao-Oel, Wallrath, Kampher, Naphthalin, Harz, Sandarakharz, Schellack.

406) Zinnchlorid, Arsenchlorür, Arsenchlorür-Hydrat, besitzen, wiewohl sie flüssig sind, kein vom Galvanometer angebbares Leitvermögen, werden auch nicht zersetzt.

407) Einige der obigen Substanzen sind als Ausnahmen des allgemeinen Gesetzes recht merkwürdig; dahin gehören Operment, Realgar, Essigsänre, künstlicher Kampher, Zinnjodid, Zinnchlorid und Arsenchlorür. Ich werde Gelegenheit haben in dem Aufsatz über elektrochemische Zersetzung auf diese Fälle zurückzukommen.

408) Borsäure wurde durch die Flamme eines Knallgebläses (401) der möglich höchsten Temperatur ausgesetzt; allein dennoch wurde sie weder so leitend, daſs der Galvanometer sich bewegte, noch erlitt sie eine sichtbare voltasche Zersetzung. Sie schien ein völlig so schlechter Leiter zu seyn als die Luft. Grünes Bouteillenglas, auf gleiche Weise erhitzt, erlangte kein für den Galvanometer merkliches Leitvermögen. Flintglas, sehr erhitzt, leitete ein wenig und zersetzte sich, beides in stärkerem Grade so wie die Menge des Kalis oder Bleioxyds in diesem Glase vergröſsert wurde. Diejenigen Gläser, welche einerseits aus Borsäure und andererseits aus Bleioxyd oder Kali bestehen, zeigen beim Flüssigwerden die Leitungsfähigkeit und die damit verknüpfte Zersetzung sehr gut.

409) Ich war begierig den Hauptversuch auch anzu-

stellen mit Schwefelsäure von etwa 1,783 specif. Gewicht, welche diejenige Menge Wasser enthält, mittelst der sie bei 40° F. krystallisirt; allein ich fand es unmöglich, sie so zu erhalten, dafs ich sicher seyn konnte, das Ganze selbst bei 0° F. zum Erstarren zu bringen. Ein Zehntausendstel Wasser mehr oder weniger als nöthig, würde beim Erkalten des Ganzen Veranlassung seyn, dafs eine Portion ungestehbarer Flüssigkeit sich absonderte, in den Zwischenräumen der starren Masse eingeschlossen bliebe und die Theilungsebenen befeuchtete, wodurch dann die richtige Beobachtung der von der Erstarrung und späteren Flüssigwerdung bedingten Erscheinungen verhindert seyn würde.

410) Diejenigen Substanzen, welche im flüssigen Zustande leitend werden, werden es im Allgemeinen in sehr hohem Grade. Unter ihnen allen ist beim Wasser die so erlangte Leitungsfähigkeit am schwächsten; bei den verschiedenen Oxyden, Chloriden, Salzen u. s. w. ist sie viel stärker; ich habe nicht Mufse gehabt, die Leitungsfähigkeit bei letzteren Substanzen zu messen, doch ist sie sichtlich mehre hundert Male gröfser als beim Wasser. Die erhöhte Leitungsfähigkeit, welche dem Wasser durch Zusatz von Salzen gegeben wird, scheint in beträchtlichem Grade herzurühren von dem hohen Leitvermögen dieser Substanzen im flüssigen Zustande, welchen Zustand sie hier nicht durch Hitze, sondern durch Lösung im Wasser erhalten haben.

411) Ob die Leitungsfähigkeit dieser flüssigen Körper eine Folge ihrer Zersetzbarkeit sey oder nicht (413), ob Leitung und Zersetzung nothwendig zusammen verknüpft seyen oder nicht, ist für die wahrscheinliche Richtigkeit der vorhergehenden Angabe einerlei.

412) Diese allgemeine Annahme von Leitungsfähigkeit, sobald die Körper aus dem starren in den flüssigen Zustand übergehen, bietet einen neuen und aufserordentlichen Charakter dar, dessen Daseyn man, so viel

ich weiſs, früher nicht vermuthet hat; er scheint innig verknüpft zu seyn mit einigen Eigenschaften und Beziehungen der Körpertheilchen, welche ich nun kürzlich andeuten will.

413) Wie schon erwähnt, waren in fast allen Fällen, wo dieses Gesetz regierte, die untersuchten Substanzen nicht bloſs zusammengesetzt, sondern aus solchen Elementen zusammengesetzt, die sich bekanntermaſsen zu den entgegengesetzten Polen begeben; sie konnten also durch den elektrischen Strom zersetzt werden. Sobald Leitung stattfand, trat auch Zersetzung ein, und wenn die Zersetzung aufhörte, endete auch die Leitung. Wichtig wurde daher die Frage: Ob nicht die Leitung überall, wo das Gesetz Stich hält, eine Folge sey nicht bloſs der Zersetzbarkeit, sondern der wirklichen Zersetzung. Und hieran reiht sich die andere Frage: Ob nicht die Erstarrung bloſs dadurch die Leitung vernichtet, daſs sie die Theilchen, unter dem Einfluſs der Aggregation, an ihrem Orte fesselt, und so die endliche Trennung derselben in der für die Zersetzung erforderlichen Weise verhindert.

414) Andererseits giebt es eine Substanz (und es mag deren noch mehre geben), das Quecksilberjodid, welches sich unter gleichen Umständen wie die übrigen (400) im starren Zustand als isolirend und im flüssigen als leitend erweist, ohne, wie es scheint, im letzteren eine Zersetzung zu erleiden.

415) Wiederum giebt es Substanzen, welche nicht leiten, und doch Elemente enthalten, von denen man glauben sollte, sie würden sich zu den entgegengesetzten Polen begeben, und deshalb zu einer Zersetzung geeignet seyn. Zu diesen gehören Jodschwefel, Zinkjodid, Zinnchlorid, Arsenchlorür, Arsenchlorür-Hydrat, Essigsäure, Operment, Realgar, künstlicher Kampher u. s. w., und von diesen könnte man vielleicht annehmen, daſs die Zersetzung vom Leitvermögen abhänge, und nicht dieses von jener. Die wahre Beziehung zwischen Leitung und

Zersetzung bei Körpern, die unter dem allgemeinen Gesetz stehen, dessen Feststellung der Gegenstand dieses Aufsatzes ist, kann erst nach einer viel weiter ausgedehnten Reihe von Beobachtungen als ich jetzt zu liefern im Stande bin, genügend ausgemittelt werden.

416) Die Beziehung, welche unter diesem Gesetz zwischen der Elektricitätsleitung und Wärmeleitung besteht, ist sehr merkwürdig und scheint eine natürliche Abhängigkeit zwischen beiden einzuschliefsen. So wie die starre Substanz flüssig wird verliert sie fast ganz das Vermögen der Wärmeleitung, gewinnt aber im hohen Grade das der Elektricitätsleitung; so wie sie aber in den starren Zustand zurückkehrt, bekommt sie die Fähigkeit der Wärmeleitung wieder und verliert die der Elektricitätsleitung. Wenn also diese Eigenschaften auch nicht unvereinbar sind, stehen sie doch im starken Gegensatz, da die eine abnimmt, während die andere zunimmt. Wir wollen hoffen, dafs wir vielleicht späterhin den physischen Grund dieser sehr ungewöhnlichen Beziehung zwischen den beiden Leitungsfähigkeiten einsehen, Fähigkeiten, welche beide direct mit der Corpuscular-Beschaffenheit der betreffenden Substanzen verknüpft zu seyn scheinen.

417) Die Erlangung der Leitungsfähigkeit und Zersetzbarkeit bei dem Flüssigwerden verspricht neue Gelegenheiten zu sehr leichten Zersetzungen mittelst der voltaschen Säule. So können Körper wie Oxyde, Chloride, Cyanide, Sulfocyanide, Fluoride, gewisse glasige Mischungen u. s. w. unter neuen Umständen der voltaschen Batterie ausgesetzt werden; und in der That ist es mir schon gelungen, mittelst einer Säule von 10 Plattenpaaren, Kochsalz, Chlormagnesium, Borax u. s. w. zu zersetzen, und Natrium, Magnesium, Bor u. s. w. im isolirten Zustande zu erhalten.

X. Vom Leitvermögen überhaupt.

418) Es ist hier nicht meine Absicht, in eine Prüfung aller der mit dem Leitvermögen verknüpften Umstände einzugehen, sondern bloſs gewisse Thatsachen und Beobachtungen beizubringen, welche aus neueren Untersuchungen als Zusätze zu dem Stamm unserer Kenntnisse in diesem Zweig der Elektricitätslehre entsprungen sind.

419) Ich war zunächst begierig, mir eine Idee vom Leitungsvermögen des Eises und starrer Salze für eine Elektricität von hoher Spannung (392) zu verschaffen, damit zwischen diesem Vermögen und dem, welches sich bei der Flüssigwerdung einstellt, ein Vergleich gemacht werden könne. Zu dem Ende wurde die groſse Elektrisirmaschine (290) in Thätigkeit gesetzt, ihr Conductor sowohl mit einem empfindlichen Goldblatt-Elektrometer als auch mit dem in Eis eingeschlossenen Platin verbunden, während der Zinnkasten mit der Ableitung (292) verbunden war. Bei mäſsigem Drehen der Maschine öffneten sich sichtlich die Goldblättchen, und, als schnell gedreht wurde, gingen sie fast zwei Zoll aus einander. Der Zinnkasten war hiebei $\frac{5}{8}$ Zoll breit, und da sich nach dem Versuche zeigte, daſs das Platin sehr nahe in der Mitte des Eises befindlich war, so betrug die Dicke des letzteren im Mittel $\frac{5}{16}$ Zoll, und die Gröſse seiner Berührungsfläche mit Zinn und Platin 14 Quadratzoll (384). Dennoch war es unter diesen Umständen nur eben im Stande die geringe Menge Elektricität zu leiten, welche diese Maschine zu liefern vermochte (371), selbst wenn sie eine solche Spannung hatte, daſs sie die Goldblättchen um zwei Zoll aus einander trieb; kein Wunder also, daſs sie von der Elektricität der Tröge (384) nur ein Unbeträchtliches leiten konnte, da diese, wenn sie auch die der Maschine an Menge unendlich übertraf, doch eine so niedrige Spannung besaſs, daſs sie am Elektrometer kaum merklich war.

420) Bei einem anderen Versuche war der Zinnka-

sten nur $\frac{4}{8}$ Zoll breit, und das Platin in dem Eise, wie sich späterhin fand, nicht ganz $\frac{1}{8}$ Zoll entfernt von einer Seite des Zinngefäfses. Als dieses in die Bahn der Maschinen-Elektricität (419) eingeschaltet wurde, konnten die Goldblättchen nicht mehr als um einen halben Zoll geöffnet werden. Die Dünnheit des Eises begünstigte also die Elektricitätsleitung, und liefs dieselbe Quantität, obwohl von geringerer Spannung, in derselben Zeit hindurchgehen.

421) Nun wurde geschmolzenes Jodkalium in die Bahn der Maschinen-Elektricität gebracht. Es wurden zwei $\frac{1}{4}$ Zoll dicke und etwa $\frac{1}{2}$ Quadratzoll auf jeder Seite haltende Stücke angewandt, auf Platinplatten gelegt, von denen eine mit der Maschine und dem Elektrometer (419), die andere mit der Ableitung verbunden war, und nun die beiden Stücke durch einen feinen, in zwei Punkten auf ihnen ruhenden Platindraht verbunden. Durch Drehen der Maschine war es möglich die Goldblättchen um $\frac{2}{3}$ Zoll zu öffnen.

422) Da das Salz nur in zwei Punkten von dem Platindraht berührt wurde, so geht daraus hervor, dafs es ein besserer Leiter ist als das Eis. Da aber die Goldblättchen doch geöffnet wurden, so ist eben so einleuchtend, welche Schwierigkeit die Leitung selbst der geringen, von der Maschine gelieferten Menge von Elektricität durch diesen Körper im starren Zustande erfährt, im Vergleich zu den ungeheuren Quantitäten von schwacher Spannung, welche er im flüssigen Zustand hindurchläfst.

423) Um diese Resultate mit andern, durch die voltasche Batterie gelieferten zu vergleichen, wurde eine solche von 150 vierquadratzölliger Platten stark geladen. Ihre Wirkung war gut, der Schlag aus ihr stark; die Entladung ging von Kupfer zu Kupfer durch eine $\frac{4}{10}$ Zoll dicke Luftschicht, und das zuvor angewandte Goldblatt-Elektrometer konnte beinah um $\frac{1}{4}$ Zoll geöffnet werden.

424) Das angewandte Eisgefäfs (420) war $\frac{1}{2}$ Zoll

breit. Die Berührungsfläche des Eises mit dem Zinn und Platin betrug nahe 14 Quadratzoll, und entsprach einer Eisplatte von 7 Quadratzoll vollkommener Berührnng auf jeder Seite und nur von $\frac{1}{4}$ Z. Dicke. Das Gefäfs wurde während des Versuchs in einer Kältemischung gehalten.

425) Die Anordnung in der Bahn des elektrischen Stroms war folgende. Der positive Pol der Batterie war durch einen Draht verbunden mit der Platinplatte in dem Eise; diese Platte stand in Berührung mit dem Eise, das Eis mit der Zinnhülle, diese Hülle durch einen Draht mit einem Stücke Zinnfolie, auf welchem das eine Ende eines gebogenen Drahts (312) ruhte, dessen anderes oder zersetzendes Ende von einem mit Jodkalium-Lösung befeuchteten Papiere getragen ward (316): das Papier lag flach auf einem Platinspatel, der mit dem negativen Pol der Batterie verbunden war. Alle Theile dieser Vorrichtung zwischen dem Eisgefäfs und der zersetzenden Drahtspitze, beide mit eingeschlossen, waren isolirt, damit keine Elektricität durch die letztere gehen möchte, welche nicht auch das erste durchdrungen hätte.

426) Unter diesen Umständen fand sich, dafs unter der zersetzenden Platinspitze langsam ein blafs brauner Fleck entstand, zum Beweise, dafs das Eis ein wenig von der durch die voltasche Batterie bis zu dem vom Elektrometer angezeigten Grad entwickelten Elektricität fortzuleiten vermochte. Es ist aber ganz einleuchtend, dafs die Batterie, ungeachtet der von ihr gelieferten ungeheuren Elektricitätsmenge, unter den gegenwärtigen Umständen der Elektrisirmaschine weit nachstand; denn die letztere sandte so viel Elektricität durch das Eis als diefs leiten konnte, und die Elektricität besafs eine weit gröfsere Intensität, d. h. war im Stande die Goldblättchen um einen halben Zoll und mehr zu öffnen (419. 420).

427) Der zersetzende Draht und die Jodkalium-Lösung wurden nun fortgenommen und durch einen sehr empfindlichen Galvanometer (205) ersetzt; dieser war so

astatisch, dafs er in etwa 63 Uhrschlägen, von denen 150 eine Minute ausmachten, erst einmal hin und her schwang. Es zeigte sich dieselbe Schwäche des Stroms wie zuvor; die Galvanometernadel ward abgelenkt, allein der Contact mufste drei oder vier Mal unterbrochen und wieder hergestellt werden (297) ehe die Wirkung entscheidend hervortrat.

428) Nun entfernte ich den Galvanometer, verband die beiden Platinplatten mit den Enden der Drähte, und brachte die Zunge zwischen dieselben, so dafs die ganze Ladung der Batterie, so weit das Eis sie durchliefs, durch die Zunge gehen mufste. So lange ich auf dem steinernen Fufsboden stand fühlte ich einen Schlag u. s. w., als ich mich aber isolirte hatte ich keine Empfindung mehr. Ein Frosch würde, glaube ich, schwerlich, vielleicht gar nicht ergriffen worden seyn.

429) Jetzt wurde das Eis entfernt, und der Versuch mit andern starren Körpern angestellt, die zu dem Ende, statt der Jodkalium-Lösung, unter das Ende des zersetzenden Drahts gebracht wurden. Z. B. wurde auf den mit dem negativen Pol der Batterie verbundenen Platinspatel ein Stück trocknen Jodkaliums gelegt und auf dasselbe die Spitze des zersetzenden Drahts gesetzt. Der mit dem positiven Pol der Batterie in Verbindung stand. Sehr langsam entstand ein brauner Jodfleck, zum Beweise, dafs etwas Elektricität überging, übereinstimmend in dieser Hinsicht mit den bei Anwendung der Elektrisirmaschine (421) erhaltenen Resultaten. Als gleichzeitig mit dem Jodid das Galvanometer eingeschaltet wurde, konnte die Wirkung des Stroms nur schwierig an ihm sichtbar gemacht werden.

430) Ein Stück geschmolzen gewesenen Kochsalzes, in den Kreis gebracht, war hinlänglich die Wirkung des Galvanometers fast gänzlich zu zerstören. Geschmolzen gewesenes Chlorblei that dasselbe. Die Leitungsfähigkeit beider Körper im flüssigen Zustande ist sehr grofs (395. 402).

1834. ANNALEN №. 16.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

431) Alle diese mit der Elektrisirmaschine, wie mit der voltaschen Batterie erhaltenen Wirkungen stimmen unter sich und mit dem in diesem Aufsatz niedergelegten Gesetz überein, so wie auch mit der, im dritten Theile dieser Untersuchungen aufgestellten Ansicht, dafs die Elektricitäten verschiedener Abkunft einerlei seyen.

432) Die Steigerung der Leitungsfähigkeit mancher Substanzen, besonders für Elektricität von hoher Spannung, durch die Wärme ist wohl bekannt. Kürzlich ist mir ein aufserordentlicher Fall dieser Art für Elektricität von schwacher Spannung oder die der voltaschen Säule vorgekommen, welcher im directen Widerspruch steht mit dem Einflufs der Wärme auf metallische Körper, wie er von Humphry Davy beschrieben worden ist [1]).

433) Die Substanz, welche diese Erscheinung zeigt, ist das Schwefelsilber. Es war bereitet durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von gefälltem Silber und sublimirtem Schwefel, Abfeilen des Silbers von der Aufsenseite der erstarrten Masse, durch Pülvern, Zumischen von mehr Schwefel, und abermaliges Schmelzen in einer grünen Glasröhre, unter Abhaltung der äufseren Luft. Nachdem von dem Schwefelsilber wiederum das Aeufsere abgefeilt worden, wurde es als frei von ungebundenem Silber betrachtet.

434) Als ein $\frac{1}{2}$ Zoll dickes Stück dieses Schwefelsilbers zwischen die mit den Polen einer voltaschen Batterie von 20 Paaren vierzölliger Platten verbundenen Platinspatel gebracht, und ein Galvanometer mit in den Kreis eingeschaltet wurde, wich die Nadel ein wenig ab, als Anzeige einer schwachen Leitung. Als ich die Platinpole und das Schwefelsilber zusammenprefste, steigerte sich die Leitungsfähigkeit so wie das Ganze warm wurde. Als

1) *Phil. Transact. f.* 1821, *p.* 431.

ich unter das zwischen den Polen befindliche Schwefelsilber eine Lampe stellte, nahm die Leitung rasch mit der Hitze zu, und zuletzt sprang die Nadel in eine feste Stellung über, indem das Schwefelsilber wie ein Metall leitete. Als nach Entfernung der Lampe die Wärme abnahm, kehrten sich die Erscheinungen um; die Nadel fing erst ein wenig zu vibriren an, verliefs dann allmälig ihre Querrichtung, und nahm zuletzt sehr nahe die Stellung ein, welchen sie ohne den Durchgang eines Stroms durch den Galvanometerdraht, eingenommen haben würde.

435) Zuweilen, wenn der Contact des Schwefelsilbers mit den Platinpolen gut, die Batterie frisch geladen, und die Temperatur anfangs nicht zu niedrig war, reichte der elektrische Strom der Batterie für sich hin, das Schwefelsilber in seiner Temperatur zu erhöhen, und dann nahm diefs, ohne Anwendung äufserer Wärme, gleichzeitig auch an Leitungsfähigkeit zu, bis der erkältende Einflufs der Luft die Wirkungen beschränkte. In solchen Fällen war es meistens nöthig, das Ganze eigends abzukühlen, um die umgekehrte Reihe von Erscheinungen zu erhalten.

436) Zuweilen nahmen auch die Wirkungen von selbst ab, und waren nicht eher zu erneuen, als bis das Schwefelsilber mit einer frischen Fläche auf den positiven Pol gelegt worden war. Diefs war die Folge besonderer Resultate einer Zersetzung, auf welche ich in der Abtheilung über elektro-chemische Zersetzung zurückkommen werde, und welche dadurch vermieden wurde, dafs ich die Enden zweier Platindrähte in die entgegengesetzten Enden einer in einem Glasrohre geschmolzenen Portion Schwefelsilber steckte und dann diese Vorrichtung zwischen die Pole der Batterie brachte.

437) Das heifse Schwefelsilber leitete stark genug, um, wie ein Metall, helle Funken mit Kohle u. s. w. zu geben.

438) Das natürliche Schwefelsilber und das Rothgültigerz zeigen dieselben Erscheinungen. Das natürli-

che geschmeidige Schwefelsilber bietet genau dieselben Erscheinungen dar wie das künstliche.

439) Es giebt meines Wissens aufser Schwefelsilber keinen andern Körper, welcher, so lange er heifs ist, hinsichtlich seiner Leitungsfähigkeit für Elektricität von niederer Spannung mit den Metallen verglichen werden kann, und, ganz unähnlich ihnen, diese Fähigkeit beim Erkalten verliert, während sie bei den Metallen im Gegentheil zunimmt. Wahrscheinlich würde man jedoch noch mehre dergleichen finden, wenn man darnach suchte.

440) Magnetkies, Schwefelkies, Arsenikkies, Kupferkies, graues künstliches Schwefelkupfer, künstliches Schwefelwismuth, künstliches Schwefelzinn leiten sämmtlich in der Kälte mehr oder weniger den voltaschen Strom; einige geben, gleich den Metallen, Funken, andere eignen sich nicht zu dieser starken Wirkung. Sie scheinen in der Wärme nicht besser zu leiten als zuvor; allein ich hatte nicht Zeit genug diesen Punkt näher zu erforschen. Fast alle erhitzten sich bei der Durchleitung des Stroms, und einige zeigten in dieser Hinsicht sehr interessante Erscheinungen. Das Schwefelantimon ist weder heifs noch kalt merklich leitend, gehört aber zu den Substanzen, die geschmolzen leitend werden (402); das Schwefelsilber, und vielleicht noch mancher anderer Körper, wird im starren Zustande zersetzt; allein die Erscheinungen dieser Zersetzung werde ich für die nächste Reihe dieser Untersuchung versparen.

441) Ungeachtet der aufserordentlichen Unähnlichkeit des Schwefelsilbers mit den Gasen und Dämpfen kann ich nicht umhin, die Wirkung der Wärme als gleich auf beide zu betrachten, da sie alle dadurch in die Klasse der Elektricitätsleiter versetzt werden, jedoch mit den grofsen Unterschieden in der Stärke, welche unter den gewöhnlichen Umständen stattfinden. Wenn Gase erhitzt werden, so gewinnen sie an Leitungsfähigkeit sowohl für gemeine als für voltasche Elektricität (271),

und wahrscheinlich würde ihr Leitvermögen noch mehr erhöht werden, wenn man sie zu gleicher Zeit zusammendrückte und verdichtete. Cagniard de la Tour hat gezeigt, dafs eine Substanz, nämlich Wasser, im flüssigen Zustande so durch Hitze ausgedehnt, oder im dampfförmigen Zustand so verdichtet werden kann, dafs die beiden Zustände an einem Punkt zusammenfallen und der Uebergang von dem einen zu dem andern so allmälig geschieht, dafs sich keine Gränzlinie feststellen läfst [1]), dafs in der That die beiden Zustände in einen einzigen zusammenfliefsen, welcher Zustand sich uns mit graduellen Unterschieden, in Bezug auf gewisse Eigenschaften und Beziehungen, zu verschiedenen Zeiten darbietet, und welche Unterschiede unter den gewöhnlichen Umständen so grofs sind, dafs sie zwei verschiedenen Zuständen gleichkommen.

442) Für jetzt kann ich nur vermuthen, dafs an dem Punkt, wo der flüssige und gasige Zustand zusammenfallen, die Leitungsfähigkeiten in beiden gleich sind, dafs sie aber schwächer werden, so wie, durch Entfernung des nöthigen Drucks, die Ausdehnung der Materie in eine lockere Form eintritt; doch wird sich die geringe Leitungsfähigkeit, welche dann noch zurückgeblieben ist, durch Erhitzung wahrscheinlich verstärken lassen.

443) Ich wage es, über die Umstände der Elektricitätsleitung in Körpern folgende Sätze aufzustellen, doch nicht ohne Besorgnifs, einige wichtige Punkte überschlagen zu haben.

444) Alle Körper, von den Metallen ab bis zu dem Lack und den Gasen, leiten Elektricität in gleicher Weise, allein in verschiedenen Graden.

445) Die Leitungsfähigkeit wird durch Hitze in einigen Körpern erhöht, in andern geschwächt, ohne dafs jedoch dabei ein wesentlicher elektrischer Unterschied

1) *Annal. de chim.* XXI p. 127. 178.

in den Körpern oder in den von der geleiteten Elektricität veranlafsten Veränderungen wahrzunehmen ist.

446) Elektricität von schwacher Spannung wird von einer zahlreichen Klasse von Körpern im starren Zustand isolirt, im flüssigen geleitet, und dann werden diese Körper dadurch zersetzt.

447) Es giebt aber auch viele flüssige Körper, welche eine Elektricität von dieser niederen Spannung nicht leiten; einige leiten sie und werden nicht zersetzt; auch ist das Flüssigseyn nicht wesentlich nöthig zur Zersetzung [1]).

448) Bis jetzt ist nur Ein Körper [2]) entdeckt, welcher, starr, den voltaschen Strom isolirt, flüssig, denselben aber leitet, und dabei nicht zersetzt wird (414).

449) Zwischen den als einfach angesehenen und den als zusammengesetzt bekannten Körpern läfst sich bis jetzt hinsichtlich der Elektricitätsleitung kein scharfer Unterschied feststellen.

LI. *Ueber die Absorption des Lichts durch farbige Mittel, mit Bezug auf die Undulationstheorie betrachtet von Sir J. W. Herschel.*

(Ein Vortrag, gehalten in der physikalischen Section der Versammlung britischer Naturforscher zu Cambridge. — *Phil. Mag. Ser. III Vol. III p.* 401.)

Die Absorption des Lichts durch farbige Mittel ist ein Zweig der physikalischen Optik, der erst seit einer verhältnifsmäfsig neuen Zeit mit der seiner Wichtigkeit gebührenden Aufmerksamkeit studirt worden ist. Newton's Speculationen über die Farben der natürlichen Kör-

1) Siehe die nächste Reihe dieser Experimental-Untersuchungen.

2) Möglich ist, dafs dieser Fall bei feineren Versuchen künftig verschwindet.

per, wie sinnreich und zierlich sie auch sind, können beim gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse schwerlich für mehr als unzeitige Verallgemeinerungen gehalten werden; und sie haben, wie alle solche Verallgemeinerungen, wenn sie an sich annehmlich sind und durch eine dermalen in letzter Instanz entscheidende Autorität unterstützt werden, die natürliche Folge gehabt, dafs sie die Wifsbegierde erstickten, indem sie fernere Untersuchungen scheinbar überflüssig machten, und die Aufmerksamkeit auf unfruchtbare Wege leiteten. Ich habe jedoch, und, wie ich glaube genügend, in meinem »*Essay on Light*« gezeigt, dafs die Anwendbarkeit der Analogie der Farben dünner Platten auf die der natürlichen Körper sich auf eine verhältnifsmäfsig geringe Zahl von Thatsachen beschränkt, während die Phänomene der Absorption, auf welche ich die grofse Mehrheit der natürlichen Farben für zurückführbar halte, mir immer ein Zweig sui generis der Photologie zu seyn schien, der auf dem Wege der Induction und unter beständiger Berücksichtigung der Thatsachen, wie die Natur sie darbietet, für sich studirt werden müsse.

Der merkwürdigste Umstand in dieser Klasse von Thatsachen ist die ungleiche Verschluckbarkeit der verschiedenen prismatischen Strahlen und der gänzliche Mangel jeder Regelmäfsigkeit des Uebergangs, in dieser Hinsicht, von einem Ende des Spectrums zum andern. Betrachten wir den Gegenstand aus diesem Gesichtspunkt, so verschwindet jede Idee von regelmäfsiger Functionalgradation. Das grofse Continuitätsgesetz scheint sich unserem Blicke zu entziehen, und wir finden uns verwikkelt in schwankende und scheinbar eigensinnige Beziehungen, ganz dem zuwider, was wir in andern Zweigen der Optik antreffen. Vorzüglich aus diesem Grunde ist es vielleicht geschehen, dafs die Erscheinungen der Absorption in einigen neueren Speculationen, namentlich in dem von Hrn. Whewell in dieser Sitzung abgestatte-

ten Bericht über die Fortschritte und den gegenwärtigen Zustand dieses Gebiets der Physik, als besonders schwer vereinbar mit der Undulationstheorie bezeichnet worden sind. Wiefern ich eben die Erscheinungen richtig bezeichnet habe, wird es immer eine gewisse Schwierigkeit haben, sie unter die Herrschaft irgend einer, auch noch so competenten Theorie zu bringen. Wo solche Complicationen und plötzliche Uebergänge an der Spitze einer zahlreichen Klasse von Thatsachen vorhanden sind, dürfen wir nicht erwarten, dafs die blofse Nennung einiger weniger Sätze, gleich kabalistischen Worten, auf einmal alle Knoten lösen und das Ganze klar und verständlich machen werden. Bezeichnen wir die volle Lichtintensität an irgend einem Punkt des theilweis absorbirten Spectrums durch die Ordinate einer Curve, deren Abscisse den Ort des Strahls in Bezug auf seine Brechbarkeit anzeigt, so ist es aus der ungeheuren Anzahl ihrer Maxima und Minima, aus dem plötzlichen Wachsen und häufigen Verschwinden ihrer Werthe einleuchtend, dafs, wenn sie überhaupt auf einen analytischen Ausdruck zurückführbar ist, ihre Gleichung nothwendig von sonderbarer und höchst zusammengesetzter Natur seyn, und eine grofse Zahl willkührlicher, von der Beziehung des Mediums zum Lichte abhängiger Constanten, so wie transcendente Gröfsen von hoher und sehr verwickelter Ordnung einschliefsen mufs. Wir dürfen es daher nicht dieser oder jener der beiden rivalisirenden Theorien als Fehler anrechnen, wenn wir nicht sogleich einsehen, wie derartige Erscheinungen mit der einen oder andern vereinbar seyen, sondern müssen uns bemühen nachzuforschen, ob zunächst in den Erscheinungen, allgemein betrachtet, irgend etwas vorhanden sey, was gesunden dynamischen Principien und den von jenen Theorien als Fundamentalsätzen eingeschlossenen Hypothesen widerstreite.

Vergleichen wir nun die Emissions- und Undulationstheorie blofs in Bezug auf die allgemeine Thatsache

der Schwächung und endlichen Auslöschung des Lich bei dessen Durchgang durch grobe Mittel, so finden wi dafs, bei der Erklärung der Absorptionserscheinunge die erstere uns auf unsere Unwissenheit, die letztere ur auf unsere Kenntnisse verweist. Versuchen wir die E tinction des Lichts nach der Emissionstheorie zu erkl ren, so haben wir nachzuweisen, wie das Licht als ei materieller Körper, von dem wir nicht annehmen dü fen, er werde vernichtet, ausgelöscht werden könne. E kann jedoch umgewandelt worden seyn, und so hätte wir das vergleichungsweise stagnirend gewordene Lich unter den Inponderabilien, Wärme, Elektricität u. s. w aufzusuchen. Die wärmende Kraft der Sonnenstrahle giebt der Idee, dafs das Licht bei der Absorption i Wärme umgewandelt werde, auf den ersten Blick einig Beifälligkeit. Untersuchen wir die Sache aber näher, s finden wir uns auf allen Seiten in Schwierigkeiten ver strickt. Warum z. B. sind die leuchtendsten Strahle nicht auch die wärmendsten, sondern im Gegentheil di Strahlen von verhältnifsmäfsig schwacher Lichtstärke mi der gröfsten Wärmkraft begabt? Diese und andere Fra gen ähnlicher Art haben ihre Beantwortung vielleich auf einer höheren Stufe unserer Kenntnisse zu erwar ten; allein vor der Hand ist keine da. Nicht ohn Grund ist daher die Frage: »Was wird aus dem Licht? eine Frage, welche die Photologen des vorigen Jahrhun derts so in Bewegung gesetzt zu haben scheint, von de Corpuscularphysikern für eine eben so wichtige als dun kele gehalten.

Andererseits ist die Antwort, welche die Undula tionstheorie darbietet, einfach und deutlich. Die Frage «Was wird aus dem Licht?« verliert sich in der allge meineren: »Was wird aus der Bewegung?« — und di Antwort darauf nach dynamischen Principien ist: dafs si immerwährend dauere. Keine Bewegung wird, streng genommen, vernichtet; allein sie kann zerfällt werden,

und die zerfällten Theile können einander entgegen wirken, und, was den Effect betrifft, zerstören. Ein gestoſsener Körper, sey er auch noch so elastisch, vibrirt zwar nur eine Zeit lang und kehrt dann scheinbar zu seiner früheren Ruhe zurück. Allein diese scheinbare Ruhe (auch abgesehen von dem Theile der Bewegung, welcher durch die umgebende Luft hinweggeführt wird) ist nichts anderes als ein Zustand von zerfällter und gegenseitig zerstörter Bewegung, wobei jedes Molecül fortwährend erschüttert wird von einer Unzahl innerlich reflectirter Wellen, die von jedem Punkt der Körper-Oberfläche aus, den sie successiv erreichen, dasselbe in allen möglichen Richtungen durchkreuzen. Die Uebereinanderlage solcher Wellen wird, wie leicht ersichtlich, zuletzt eine vollständige Zerstörung derselben herbeiführen, eine desto vollständigere, je unregelmäſsiger die Gestalt des Körpers und je gröſser die Zahl der Reflexionen ist.

Im Fall der Körper vollkommen elastisch und ganz regelmäſsig gestaltet ist, kann die innere Reflexion einer Welle, die sich einmal in einer gewissen Richtung fortgepflanzt hat, immerwährend fortdauern, ohne je eine gegenseitige Zerstörung der Art zu veranlassen; und in der That gewahren wir, daſs sie in tönenden Körpern von höchst elastischer Natur sehr lange anhält. Allein die geringste Abweichung von der vollkommenen Elasticität löst unsere Vorstellung von der vibrirenden Masse in die von einer Menge inharmonischer, unter sich communicirender Systeme auf. Bei jedem Uebergang einer Undulation eines solchen Systems in das benachbarte wird ein partielles Echo erzeugt, dadurch die Einheit der fortgepflanzten Wellen vernichtet und ein Theil derselben durch das Innere des Körpers verbreitet in zerstreuten Undulationen, die von jedem solchem System als von einem Mittelpunkt aus divergiren. In Folge fortwährender Wiederholung dieses Vorgangs wird die ursprüngliche Welle nach einer mehr oder weniger groſsen Zahl von Hin- und

Hergängen durch den Körper (wie vollkommen auch die Reflexionen an dessen Oberfläche seyn mögen) auf eine unmerkliche Amplitude hervorgebracht, und in unzählbare secundäre Wellen zerfällt, die einander durchkreuzen, zerstören, und ihrerseits denselben Vorgang von Zertheilung und Schwächung erfahren.

Bei dieser Erklärung von Zerstörung der Bewegung habe ich absichtlich angenommen, der in Vibration gesetzte Körper stehe mit einem anderen in keiner Communication. Im Fall ein vollkommen oder höchst elastischer Körper innerhalb der Luft erschüttert wird, vibrirt er so lange, dafs ein grofser Theil seiner Bewegung wirklich als Schallschwingungen von der Luft fortgeführt wird. Ist aber der Körper unelastisch oder unvollkommen elastisch, so geht der eben beschriebene innerliche Procefs mit so aufserordentlicher Scknelligkeit von statten, dafs nur sehr wenige, noch dazu sehr rasch abnehmende Impulse von seiner Oberfläche aus der Luft mitgetheilt werden.

In meinem »*Essay on Sound*« habe ich die dumpfen Töne, welche oft dem Wiederhall aus unterirdischen Höhlen zugeschrieben wurden, und besonders das berühmte Beispiel dieser Art, den Ton in der Solfatara bei Pozzuoli, durch die Annahme einer inneren Reflexion und beständigen Zerfällung der Schallwellen in einem aus locker zusammengehäufter und mit viel Luft untermischter Erde bestehendem Medium zu erklären gesucht. Den dumpfen und schlecht begränzten Ton, der durch eine Reihe partieller Echos erzeugt wird, habe ich daselbst verglichen mit dem neblichten Lichte, welches ein milchiges Medium bei Hindurchlassung eines starken Lichtstrahls liefert. Nehmen wir nun an, es sey eine Masse solcher Materialien mittelst einer *schalldichten* Hülle von der äufseren Luft geschieden, so werden die partiellen Echos, wenn sie die Oberfläche unter irgend einer Richtung treffen, von dieser sämmtlich als eben so viele fri-

ıpulse wieder zurückgeworfen, bis es auf die Länge ich wird, irgendwo im Innern der Masse einen anzugeben, der nicht in einem und demselben Mo- ach allen möglichen Richtungen von Undulationen r Phase durchkreuzt würde. Der Zustand eines ls unter dem Einfluſs einer Unzahl entgegenge- und so über einander gelagerter Impulse ist aber h mit dem der Ruhe.

e einzige Schwierigkeit, welche dann bei Anwen- ler Undulationstheorie auf die Absorptionsphäno- übrig bleibt, besteht darin, einzusehen, wie ein n (d. h. eine Combination von ätherischen und [1]) Molekeln) eine solche Beschaffenheit haben daſs es für einen Strahl oder für ein Wellensy- urchsichtig oder frei durchdringlich sey, dagegen pak oder schwer durchdringlich für einen andern der von dem ersten in der Häufigkeit seiner Im- ıur wenig abweicht. Ohne zu behaupten, die wirk- tructur eines optischen Mediums analysiren zu kön- nügt es für unsern gegenwärtigen Zweck, wenn wir ren und Combinationen anzugeben vermögen, bei n das undulirende Mittel aus Luft statt aus Aether , und wobei dieselbe einen musikalischen Ton von ner Höhe entweder gar nicht oder viel schwie- urchläſst als Töne von anderer, selbst wenig ver- ner Höhe. Denn von dem, was der Versuch oder gen ihrer guten Grundlage in gleichem Grade über- de Theorie als möglich für die musikalischen Töne , wird man schwerlich bestreiten, daſs es nicht den Farbenerscheinungen, wenn man sie auf die ionen des Aethers bezieht, sein Seitenstück oder ild habe.

in Beispiel von einer akustischen Combination oder zusammengesetzten Vibrationssystem, welches un-

ler *groben* Molecülen oder *groben* Körpern verstehe ich, im nsatz zu den ätherischen, die wägbaren Bestandtheile der riellen Welt, seyen sie nun starr, flüssig oder gasig.

fähig ist einen musikalischen Ton von gegebener Höhe durchzulassen, liefert die Pfeife *AE* (Fig. 6 Taf. II), welche, nachdem sie längs einer gewissen Strecke *AB* ein einfaches Rohr bildete, sich bei *B* in zwei gleiche und symmetrisch geordnete Arme *BC* und *bc* theilt, die sich bei *Dd* wieder vereinigen, zu einem einfachen Rohr *DE*, das, wie *AB*, den Winkel zwischen den beiden Armen halbirt. Die Arme sind jedoch von ungleicher Länge, und zwar ist der eine *BCD* länger als der andere, um eine Strecke, gleich der halben Wellenlänge des erwähnten musikalischen Tons. Klar ist dann, dafs, wenn man nun diesen Ton bei *A* angiebt, jede Welle sich bei *Bb* theilen wird, und dafs die Stücke mit gleicher Intensität die beiden Arme entlang laufen werden, bis sie sich wieder in *Dd* vereinigen. Sie langen hier indefs in entgegengesetzten Phasen an, und zerstören einander deshalb in dem Vereinigungspunkt und in jedem folgenden Punkt auf ihrem Laufe durch das Rohr *DE*, so dafs, wenn man das Ohr an *E* legt, man keinen Ton hört oder höchstens einen sehr schwachen, entspringend aus einer geringen Ungleichheit in den Intensitäten, womit die Undulationen durch den längeren und kürzeren Arm anlangen, einer Ungleichheit, welche man aufheben kann, wenn man dem längeren einen etwas gröfseren Querschnitt giebt [1]).

Gesetzt nun, die Pfeife sey quadratisch statt cylindrisch, und eine Wand eines Zimmers sey ganz von den Mündungen *A* solcher Pfeifen eingenommen, in der Art,

1) Ich mufs bemerken, dafs ich den im Text beschriebenen Versuch *nicht angestellt* habe, auch nicht weifs, ob er je gemacht sey; es ist jedoch leicht einzusehen, dafs er gelingen müsse, und eine recht zweckmäfsige Erläuterung von der Interferenz darbieten werde. Statt der mit Luft erfüllten Röhre liefse sich auch ein Kanal mit Wasser anwenden. Wellen von verschiedener Breite, die man mittelst einer mechanischen Vorrichtung an dem einen Ende *A* eines solchen Kanals erregte, würden sich nicht über den Vereinigungspunkt *D* der beiden Kanäle hinaus ererstrecken.

dafs nur so viele Zwischenräume bleiben als einerseits für die Stärke der Wand, und andererseits vermöge der eben erwähnten Construction der Pfeifen erforderlich sind. Gesetzt ferner, die andern Enden *E* aller vereinigten Pfeifen mündeten in gleicher Weise in ein anderes Zimmer, welches von dem ersten beträchtlich entfernt wäre, und von demselben getrennt würde durch Mauerwerk oder durch irgend ein anderes Material, welches die Zwischenräume zwischen den Pfeifen ausfüllt, und so den Schall vollständig auffinge. Nach dieser Vorrichtung lasse man in dem ersten Zimmer die ganze Tonleiter oder ein Concert ertönen, so wird jeder Ton durchgelassen werden, mit Ausnahme des einen, für welchen die Pfeifen auf angegebene Art undurchdringlich gemacht sind. In der so durchgelassenen Skale wird also jener Ton fehlen; er ist, um die Sprache der Photologen zu gebrauchen, bei seinem Durchgange *absorbirt* worden. Liegen mehre solcher Zimmer hinter einander, verbunden durch zusammengesetzte Röhren, welche für eben so viele verschiedene Töne undurchdringlich gemacht (oder, wie man es nennen kann, *verstimmt*) worden sind, so werden diese alle in der Skale bei deren Ankunft in dem letzten Zimmer fehlen, und so ein Spectrum nachahmen, von dem bei seinem Durchgange durch ein farbiges Medium verschiedene Strahlen absorbirt worden sind.

In meinen »*Essay on Light*,« Art. 505, habe ich als mögliche Ursache der festen Linien im Sonnenspectrum, und, aus gleichem Grunde, der dunkeln oder weniger hellen Räume in den Spectris verschiedener Flammen, die Vermuthung ausgesprochen, dafs derselbe Umstand, wodurch die Molecüle eines absorbirenden Körpers einem Strahl von besonderer Farbe den *Durchgang* verweigern, auch ein Hindernifs für die Erzeugung oder *Aussendung* dieses Strahls abgeben möge. Der folgende leicht anzustellende Versuch wird meine Meinung verdeutlichen. Man nehme zwei Stimmgabeln von gleicher Tonhöhe, und

befestige mit Siegellack an einer derselben eine, und an der andern zwei Kartenscheiben, sämmtlich von gleicher Gröfse, und zwar an den innern Seiten der Zinken, und so, dafs die Ebene jeder Karte senkrecht stehe auf der durch die Axen der beiden Zinken der Stimmgabel gelegten Ebene. Bei der Gabel, welche zwei Kartenscheiben trägt, müssen die Oberflächen dieser etwa ein Zehntel eines Zolls von einander und mit ihren Mittelpunkten genau einander gegenüberstehen. Mit dieser Gabel mufs die andere in Einklang gebracht werden, dadurch, dafs man ihre unbescheibte Zinke mit so viel Siegellack beschwert als das Siegellack und die Kartenscheibe an der andern Zinke wiegt. Nun streiche man die Stimmgabeln, und man wird einen merkwürdigen Unterschied in der Stärke ihrer Töne wahrnehmen. Die Stimmgabel mit Einer Scheibe wird einen klaren und lauten Ton geben, die andere aber einen dumpfen und gedämpften, schwer anders als mit dicht daran gehaltenem Ohre hörbar. Der Grund dieses Unterschiedes liegt darin, dafs die gegenüberstehenden Zinken der Gabel immer entgegengesetzte Bewegungen haben, und dem zufolge, sie mögen beide ganz frei oder beide mit gleich grofsen Scheiben versehen seyn, die Luft durch fast gleiche und entgegengesetzte Impulse erschüttern, wogegen bei der nur mit Einer Scheibe versehenen Gabel der Arm, welcher diese Scheibe trägt, eine gröfsere Gewalt als der andere auf die umgebende Luft ausübt und in Folge defs eine gröfsere Portion nicht aufgehobener Bewegung in die Luft verpflanzt. Hier haben wir demnach einen Fall, wo ein in voller Thätigkeit vibrirendes System durch eine besondere Construction unfähig gemacht ist seine Schwingungen wirksam in das umgebende Medium zu senden, während ein anderes System von ganz derselben Masse, *welches mit gleicher Intensität vibrirt*, aber in seinen Theilen vortheilhafter angeordnet ist, keine solche Unfähigkeit zeigt.

Die bescheibte Stimmgabel ist ein sehr lehrreiches Instrument, und ich kann dieselbe nicht verlassen, ohne nicht noch eine Anwendung ihrer Eigenschaften gezeigt zu haben, nämlich zur Erläuterung der leichten Fortpflanzung von Schwingungen einer gewissen Tonhöhe durch ein System, welches Schwingungen von anderer Tonhöhe vergleichungsweise viel weniger hindurchzulassen vermag. Man nehme zwei oder mehre im Einklang stehende Stimmgabeln und versehe jede derselben an der Aufsenseite einer ihrer Zinken mit einer einzigen Kartenscheibe von der Gröfse einer grofsen Oblate (Fig. 7 Taf. II). Nachdem man einer der Gabeln einen Schlag gegeben, nähere man sie mit ihrer Scheibe der einer andern Gabel, so dafs die Mittelpunkte beider Scheiben einander gegenüber stehen. Sogleich wird die zweite Gabel in Vibration versetzt, wie es der Ton zeigt, den man von ihr hört, wenn man die erste Gabel anhält, und wie es auch ihr Zittern fühlbar macht, wenn man sie (die zweite) in der Hand hält. Viel kräftiger und vollständiger ist die Mittheilung der Schwingungen, wenn man an einer der Stimmgabeln ein Häkchen von feinem Silberdraht befestigt und dasselbe mit seinem gebogenen Theile in leichte Berührung mit der andern Gabel bringt. Denken wir uns nun eine Reihe solcher Stimmgabeln, wie in Fig. 7 Taf. II angeordnet, und die erste derselben A durch irgend eine erregende Ursache, z. B. durch Angeben eines musikalischen Tons von gleicher Höhe mit ihrem eigenen, dicht vor der Scheibe, in Vibration erhalten. Klar ist, dafs die so erregten Vibrationen längs der ganzen Reihe von Stimmgabeln, bis zur letzten, fortlaufen werden, doch mit abnehmender Intensität. Hier haben wir also einen Fall analog dem, wo ein Strahl von bestimmter Farbe ein absorbirendes Medium von beträchtlicher Dicke mit Leichtigkeit durchläuft, aber dabei eine allmälig zunehmende Auslöschung erleidet [1]). Will man den wirklichen Contact unter den

1) Die Leser werden sich erinnern, dafs Hr. Ampère (siehe Ann.

vibrirenden Theilen des Systems vermeiden, so kann man sich ein System wie Fig. 8 Taf. II denken, wo statt der Stimmgabeln gerade Stäbe genommen, an beiden Enden mit Scheiben versehen und in ihren Knotenlinien durch Träger unterstützt sind.

Wenn zwei bescheibte Stimmgabeln, die nicht ganz in Einklang stehen, einander gegenübergestellt werden, so werden die Vibrationen der einen auch noch der andern mitgetheilt, selbst wenn sie verschieden genug sind, um hörbare und ziemlich rasche Schläge zu geben. Allein die Mittheilung ist in diesem Falle weniger vollständig, und der erzeugte Ton schwächer als im Fall des vollkommenen Einklangs; auch ist die Abnahme der Intensität des mitgetheilten Tons sehr rasch, wenn die Stimmgabeln sich vom Einklange entfernen. Wir haben hier eine Thatsache analog dem Vorkommen einer hellen Linie im Spectrum inmitten zweier dunkeln Zonen; und da es nicht schwer hält, Combinationen der eben genannten Art zu ersinnen, in denen mehre verschiedene Töne durchgelassen werden, während ein dazwischen liegender, weil er in dem vorgerichteten System keinen ganz oder sehr nahe mit sich im Einklang stehenden findet, vernichtet wird, so können wir durch Analogie begreifen, wie in einem ungleich absorbirten Spectrum eine Menge heller und dunkler Linien entstehen könne.

Der zuletzt gesetzte Fall ist in seinem Princip dem in meinem »*Essay on Sound*[1])« beschriebenen Phänomene analog, von dem ich zur Zeit der Publication dieses Werks der erste und einzige Beobachter zu seyn glaubte, hinsichtlich dessen aber neuerlich meine Meinung berichtigt worden ist, indem ich gelernt, dafs dieser Versuch, der ein merkwürdig leichter und auffallender ist, Hrn. **Wheatstone** angehört, dem Urheber so mancher

Bd. XXVI S 161) ein ähnliches Bild gebraucht hat, um die Fortpflanzung der Wärme in Körpern durch Undulationen zu erklären. *P.*

1) *Encyclopaed. Metropolitan. Divis. II Vol. II p.* 790.

sinnreicher und unterrichtender Versuche in diesem Gebiete der Physik. Hält man eine Stimmgabel über das offene Ende einer mit ihr in Einklang gebrachten Pfeife, so wird diese durch Resonanz mit ansprechen. (Ist die Gabel bescheibt und wird die Mündung der Pfeife nahe durch die Scheibe bedeckt, so ist der entstehende Ton von einer ganz merkwürdigen Klarheit und Reinheit.) Nun hat sowohl Hr. Wheatstone als ich beobachtet, dafs wenn *zwei Stimmgabeln*, die man absichtlich so weit aus dem Einklang gebracht hat, dafs sie Schläge geben, *zugleich* über die Mündung der Pfeife gehalten werden, diese Pfeife in einem und demselben Moment beide Töne giebt, und überdiefs laute Schläge, zum Beweise, dafs die Töne wirklich aufser dem Einklang sind. In dem Maafse jedoch als die Tonhöhe der einen oder andern Stimmgabel abweicht von der, welche der Länge der Pfeife entspricht, und welche die Pfeife für sich äufsern würde, wird die Resonanz des Tons der Gabel schwächer, und über eine gewisse Gränze hinaus ganz unhörbar.

Das dynamische Princip, auf welchem diese und ähnliche Erscheinungen beruhen, ist das der *gezwungenen Vibrationen*, wie ich es in den oben erwähnten *Essay on Sound* angegeben habe, und noch allgemeiner neuerlich in einem Bande der *Cabinet Cyclopaedia* (*Astronomy*) in folgenden Worten: »Wenn ein Theil eines Systems, dessen Glieder entweder durch materielle Bande oder durch gegenseitige Anziehungen verknüpft sind, durch irgend eine Ursache, sey sie eine der Constitution des Systems innenwohnende oder eine äufserliche, fortwährend in einer regelmäfsig periodischen Bewegung erhalten wird,

so verpflanzt sich diese Bewegung durch das ganze System und veranlaſst in jedem Gliede desselben und in jedem Theile eines Gliedes periodische Bewegungen, die hinsichtlich der Perioden, in denen sie ausgeführt werden, den erregenden Bewegungen gleich, hinsichtlich ihrer Maxima und Minima aber nicht nothwendig synchron mit ihnen sind.« Der allgemeine Beweis von diesem dynamischen Theorem ist in meinem *Essay on Sound* gegeben, und eben daselbst in einer Anmerkung die Anwendbarkeit desselben auf die Fortpflanzung des Lichts durch materielle Körper [1]).

Die Art, wie wir uns nun denken können, daſs die Fortpflanzung des Lichts durch grobe Media vollzogen werde, damit die Absorptionserscheinungen in den Bereich jenes Principes kommen, ist nun die, daſs wir solche Media ansehen als bestehend aus unzählbaren gesondert schwingenden Gruppen (*parcels*) von Molecülen, und daſs eine jede dieser Gruppen mit der Portion des darin eingeschlossenen Lichtäthers (mit welchem sie vielleicht durch innigere Bande als die einer bloſsen Juxtaposition verbunden sind) ein zusammengesetztes für sich schwingendes System bilde, in welchem ungleich elastische Theile innig verknüpft sind und gegenseitig auf ihre Bewegungen einwirken [2]). An solchen Systemen fehlt es in der Akustik nicht: Membranen, über Röhren ausgespannt; Höhlungen, gefüllt mit fasrigen oder pulverförmigen Substanzen; gemischte Gase, Systeme von elastischen Lamellen, als Resonanzböden (*boards*), Glastafeln, Zungenpfeifen, Stimmgabeln u. s. w. In allen solchen Systemen wird das Ganze in gezwungener Vibration gehalten so lange als die erregende Ursache zu wirken fortfährt; allein die verschiedenen Bestandtheile, einzeln be-

1) *Essay on Sound* §. 324. — Wir werden diesen Beweis nächstens mittheilen. P.

2) Man sieht, Hrn. Herschel's Vorstellung ist eine ähnliche wie die des Hrn. Ampère. Annal. Bd. XXVI S. 161. P.

trachtet, werden unter diesem Einflufs sehr ungleiche Oscillationsamplituden annehmen, und zwar werden diejenigen die gröfsten Amplituden machen, die für sich einen Ton geben, der in seiner Höhe nahe mit den erregenden Vibrationen zusammenfällt. Jedermann kennt das Zittern, in welches ein oder das andere Brett des Fufsbodens geräth, wenn man einen Orgeltonon von gewisser Höhe angiebt. Einleuchtend ist aber, dafs das Brett, auch wenn jener Ton nicht angegeben wird, nicht minder das dynamische Geschäft verrichtet, die ihm von den Oscillationen der über ihm befindlichen Luft eingeprägte Bewegung in den Boden hinabzuleiten oder durch seine eigene Masse und die anstofsenden Körper zu zerstreuen.

Da wir von der wirklichen Form und inneren Natur der groben Molecüle materieller Körper nichts wissen, so ist uns erlaubt, in einem und demselben Medium jegliche Varietät von Molecülen anzunehmen, wie sie zur Erklärung der Erscheinungen geeignet ist. Es ist nicht nothwendig anzunehmen, dafs die Lichtmolecüle der groben Körper identisch seyen mit den letzten chemischen Atomen. Vielmehr bin ich geneigt, sie mir als kleine Gruppen zu denken, deren jede aus unzählig vielen solcher Atome besteht; und vielleicht haben in den sogenannten unkrystallisirten Medien die Axen oder Linien der Symmetrie dieser Gruppen keine bestimmte Richtung, oder vielmehr jede mögliche Richtung, oder die Gruppen sind an sich unsymmetrisch. Eine solche Anordnung würde einem gleichförmigen, von der Richtung des durchgelassenen Strahls unabhängigen Absorptionsgesetz entsprechen, dagegen ist es leicht denkbar, dafs in krystallisirten Medien eine Gleichförmigkeit in der Beschaffenheit und Lage dieser Elementargruppen, oder vielmehr der Zellen oder anderer Combinationen, welche sie mit dem dazwischen verbreiteten Aether bilden mögen, Unterschiede in ihrer Vibrationsart und selbst verschiedene Anordnungen ihrer Knotenlinien und Knotenflächen nach sich ziehe,

je nach der Richtung, in welcher die Undulationen sie durchdringen; nicht unmöglich wäre es, dadurch Erklärungen zu finden für die Farbenveränderungen solcher Mittel bei verschiedener Richtung der Strahlen in ihrem Innern, so wie auch für die verschiedenen Farben und Intensitäten ihrer unter sich rechtwinklig polarisirten Strahlen (von welcher letzterer Klasse von Erscheinungen ich jedoch sogleich Gelegenheit haben werde mehr zu reden).

Da mein gegenwärtiger Zweck alleinig darin besteht, Andeutungen zu einer möglichen Erklärung der Absorptionsphänomene nach der Undulationstheorie aufzustellen, so werde ich ihre Anwendungen nicht im Einzelnen verfolgen, noch eine weitere Entwicklung besonderer, auf dieses oder jenes Phänomen anwendbarer Structurgesetze versuchen. Ich will jedoch ein Paar akustische Thatsachen anführen, die mir für entsprechende Erscheinungen bei der Fortpflanzung des Lichts äufserst belehrend zu seyn scheinen. Die erste derselben ist die gehemmte Forpflanzung des Tons in einem Gemenge von Gasen, die, verglichen mit ihrer Dichte, sehr an Elasticität verschieden sind. Des verstorbenen Leslie's Versuche über die Durchdringung des Tons durch Gemenge von Wasserstoff und atmosphärischer Luft zeigen hinlänglich diese merkwürdige Wirkung. Es wäre wünschenswerth diese Versuche in gröfserem Detail zu verfolgen; allein bisher hat sie meines Wissens Niemand wiederholt. Es würde z. B. interessant seyn zu ermitteln, ob das Hindernifs, welches ein solches Gasgemenge darbietet, gleich sey für Töne von allen Höhen, und in wie weit sich diese Erscheinung durch Hinzumischung eines Staubes von gleichförmiger Gröfse in seinen Theilchen, z. B. von Lycopodium u. s. w., oder vom Wassernebel nachahmen liefse, und in wie weit ein solches Gemenge ungleich wirken würde auf Töne von verschiener Höhe.

Die andere akustische Thatsache, welche ich als Er-

läuterndes einer entsprechenden Erscheinung in der Photologie anführen mufs, ist von Hrn. Wheatstone beobachtet, mit dessen Erlaubnifs ich sie hier erwähne. Als er versuchte, Vibrationen längs Drähten, Stäben u. s. w. sehr weit fortzuführen, ward er auf die Bemerkung geleitet, dafs in Betreff der Leichtigkeit der Fortpflanzung ein sehr grofser Unterschied zwischen longitudinalen und transversalen Vibrationen bestehe. Die ersteren wurden sehr leicht und mit fast ungeschwächter Intensität bis zu jeder Entfernung fortgeleitet; die letzteren aber wurden so rasch von der Luft fortgenommen, dafs sie sich nicht mit einiger beträchtlichen Intensität bis zu selbst mäfsiger Entfernung durchleiten liefsen. Diefs scheint mir offenbar analog der Thatsache zu seyn, dafs ein polarisirter Strahl in einer gewissen Richtung mit Leichtigkeit einen Turmalin oder andern doppelbrechenden Krystall durchdringt, während der andere polarisirte Strahl, dessen Vibrationen rechtwinklig gegen die des ersteren sind, durch die Wirkung des Färbestoffs, der die Stelle der Luft in Hrn. Wheatstone's Versuch vertritt, rasch absorbirt und aufgefangen, d. h. zerstreut, durch den Gegensatz seiner zerfällten Theile von selbst neutralisirt wird.

LII. *Zweite Reihe von Versuchen zur Bestätigung der Wirkung des Umfangs bei den Metallplatten der voltaschen Kette; von Hrn.* Dal Negro.

(*Bibliothèque universelle, T. LIV. p.* 1. — Die frühere Untersuchung wurde auszugsweise in diesen Annalen, Bd. XXIX S. 477 mitgetheilt.)

Bei dieser zweiten Reihe wandte ich kleine Platten von bekannter Oberfläche an, und ermittelte ihre Wirksamkeit dadurch, dafs ich den von ihnen erregten elektri-

schen Strom über die Axe einer Magnetnadel hinwegführte, im Moment, wo sie sich in ihrer Gleichgewichtslage befand. Die Nadel war sehr beweglich, 7 Zoll lang, von rhomboidaler Gestalt, mit einem in 360° getheilten Limbus versehen und gegen die Luft geschützt. Zur Trennung des Kupfers diente mit Wachs überzogener Bindfaden, und immer wurde das Kupfer sorgfältig in gleichem Abstande von zwei Messingplatten gehalten. Die kleinen Zinkplatten waren sämmlich in gleichem Grade polirt und auch sämmtlich aus einer grofsen, 0,25 Linie dicken Platte geschnitten. Dasselbe gilt von den Kupferplatten. Die Platten waren mit kupfernen Ansetzdrähten von immer gleicher Länge und Dicke versehen, und diese wurden, wie gewöhnlich, durch Quecksilber mit den Enden des über die Magnetnadel hinweggehenden Drahts verbunden. Folgendes sind nun die Versuche.

1) Ich construirte eine Kette aus einer Zinkplatte von einem Quadratzoll Oberfläche und zweien eben so grofsen (*égales*) Kupferplatten, zwischen welche erstere gestellt ward, tauchte diese Kette in ein Gefäfs mit gesäuertem Wasser, und liefs sie auf die erwähnte Magnetnadel einwirken. Die Ablenkung betrug 9°.

2) Ich construirte eine ähnliche Kette mit einer Zinkplatte von zwei Quadratzoll Oberfläche, in Gestalt eines Rechtecks von 2 Zoll Grundlinie und 1 Zoll Höhe. Die Ablenkung betrug 13°.

3) Ich nahm nun eine Zinkplatte von gleicher Oberfläche mit der vorigen, aber ein Rechteck von 4 und 0,5 Zoll in den Seiten bildend, und setzte sie zwischen zwei eben so grofse (*égales*) Kupferplatten. Die Ablenkung betrug 18°.

4) Endlich reducirte ich dieselbe Zinkfläche von 2 Quadratzoll auf ein Rechteck von 8 und 0,25 Zoll in den Seiten; zwischen zwei eben so grofse (*égales*) Kupferplatten gestellt, gab sie die Ablenkung 24°.

Am Tage darauf wurden die Versuche mit densel-

ɔen Platten, so oxydirt wie sie es durch die ersten Ver-
uche geworden waren, wiederholt. Die Ablenkungen
nit jenen vier Ketten waren der Reihe nach: 8°,5; 12°,0;
4°,5; 19°,0.

Einige Tage hernach construirte ich drei andere kleine
Ketten und stellte die folgenden Versuche an.

1) Nachdem ich mittelst Durchschneidung einer qua-
ratischen Platte von einem Quadratzoll Oberfläche längs
ırer Diagonale zwei Dreiecke, jedes von einem halben
)uadratzoll Oberfläche, erhalten hatte, stellte ich eins
ieser Dreiecke zwischen zwei eben so grofse Dreiecke
on Kupfer. Die Ablenkung war 7°,5.

2) Eine zweite Kette von einem Quadratzoll Ober-
äche gab 10°,5.

3) Endlich gab eine Platte von derselben Oberflä-
he, aber von 4 Zoll Grundlinie und 0,25 Zoll Höhe,
ie Ablenkung 17°,5.

Als ich nach einigen Minuten diese drei Versuche
iederholte, erhielt ich mit den drei Ketten der Reihe
ach folgende Ablenkungen: 8°,5; 11°,0; 16°,5; einige
age später mit Anwendung derselben Ketten in dem Zu-
and worin sie geblieben waren: 6°,0; 9°,0; 13°,0.

Diese Resultate beweisen, dafs man, um mit einer
inkplatte die doppelte Wirkung auf den Galvanometer
ı erhalten, dieselbe so schneiden mufs, dafs ihr Um-
ng verdoppelt wird; wohl verstanden, ist es nöthig, die-
lbe Operation bei den die Zinkplatte einschliefsenden
upferplatten vorzunehmen. Es folgt überdiefs aus den-
lben Versuchen, dafs die Wirkung um mehr als das
oppelte zunimmt, wenn man den Umfang viel über diefs
erhältnifs vergröfsert.

ersuche zur Prüfung der Wirkung des Umfangs der Platten auf die von ihnen erregte Wärme.

Ich construirte drei Ketten von folgenden Dimensio-
en: bei der ersten war die Zinkplatte ein Quadrat von

2 Zoll Seite, bei der zweiten ein Rechteck von 4 und 2 Zoll in den Seiten, bei der dritten wiederum ein Quadrat, aber von 4 Zoll Seite; alle standen zwischen zwei eben so grofsen und gestalteten Kupferplatten.

Zum Behufe des anzustellenden Vergleichs construirte ich noch drei andere Ketten, an Oberfläche den ersteren gleich, aber mit Zinkplatten von drei, und mit Kupferplatten von sechs Linien Höhe, so dafs die Zink- wie die Kupferplatten lang waren bei der ersten Kette 16 Zoll, bei der zweiten 32, und bei der dritten 64.

Alle Zinkplatten waren von einem grofsen, sorgfältig ausgewalzten, 0,75 Lin. dicken Zinkblech abgeschnitten. Die Anhängsel bei jeder Kette waren gleich lang, und von demselben Kupferdraht abgenommen.

Um die Wärmewirkungen der angeführten Ketten zu vergleichen, schlofs ich sie, indem ich die Enden ihrer Anhängsel in runde Näpfchen von Kupfer (später von Holz) steckte, welche durch Siegellack isolirt waren, etwas Quecksilber und darin wieder die Kugel eines sehr empfindlichen Thermometers enthielten. Nach dieser Vorbereitung beobachtete ich das eben genannte Thermometer, und, wenn ich es auf 20° R. stehend fand, tauchte ich successiv eine jede Kette in ein Glasgefäfs, worin Wasser, gemengt mit $\frac{1}{60}$ Schwefelsäure und $\frac{1}{60}$ Salpetersäure, enthalten war. Die Operation geschah durch Heben des Gefäfses mittelst seines Gestells, das sich nach Belieben in die Höhe schieben und festschrauben liefs.

Die Erhöhung der Temperatur über die zuvor beobachteten 20° war bei den:

1) vierquadratzölligen Platten	6°
2) eben so grofsen von 3 Lin. Höhe.	11 ,5
3) achtquadratzölligen	8 ,5
4) eben so grofsen von 3 Lin. Höhe	23 ,0
5) 16 quadratzölligen	12 ,5
6) eben so grofsen von 3 Lin. Höhe	29 ,0

Diese Vergleichungsversuche wurden besonders in

der Absicht angestellt, in Bezug auf den Umfang die öconomischste und wirksamste Form für die Platten der voltaschen Säule zu ermitteln.

Die Ketten, construirt aus langen und schmalen Kupfer- und Zinkplatten haben den Vortheil, dafs sie verschiedene gerad- oder krummlinige Gestalten annehmen können. Ich habe noch nicht die nöthigen Vergleiche gemacht zwischen den Wirkungen dieser zu einer freien, flachen oder verlängerten Spirale gestalteten Platten, und denen einer Offerhaus'schen Spirale, wenn zu beiden eine gleiche Menge Kupfer angewandt wird.

Die bei den Versuchen 2, 4, 6 gebrauchten Ketten waren geschlossene Spirale, nach den nützlichen Bemerkungen des Hrn. Prof. Marianini so angeordnet, dafs das Zink immer gleichen Abstand von den beiden Kupferflächen hatte.

Berechnet man die Vergröfserung der Oberfläche, die von der Vergröfserung des Umfangs abhängt, so sieht man, dafs bei jedem Vergleich die Temperaturdifferenz nicht der Oberflächendifferenz proportional ist. Dürfen wir sagen, dafs alles was darüber ist, der Wirkung der Ränder zugeschrieben werden darf? Gewifs nein, weil ein Theil dieser Erhöhung aus der verschiedenen Form der Elemente entspringen mufs.

Hielte man sich an die Angaben des Galvanometers, so könnte man sagen, dafs die Wärmewirkung der Oberfläche von dem Umfang abhänge. Allein eine so wichtige Frage kann nur mit dem Thermometer in der Hand und dadurch entschieden werden, dafs man vergleichende Ketten construirt, so dafs die Verschiedenheit der Form nicht mehr auf die in Rede stehende Wirkung von Einflufs seyn kann.

Ich habe diese Arbeit mit Zinkplatten von $\frac{1}{8}$ Linie Dicke wieder angefangen, damit die Vergröfserung der Oberfläche durch die des Umfangs sehr schwach sey; sobald ich den Zweck erreicht habe, den ich mir mit

diesen Versuchen vorgesetzt, werde ich die Resultate bekannt machen.

LIII. *Ueber Barometerbeobachtungen;* *von Heinrich Buff in Cassel.*

Man nimmt gewöhnlich an, dafs in einem gut gearbeiteten Heberbarometer, dessen beide Winkel cylindrisch und von gleichem Durchmesser sind, bei jeder Veränderung des äufseren Drucks, das Quecksilber in dem einen Schenkel genau um so viel steigen müsse, als es in dem anderen falle. Keinem genauen Beobachter kann indessen entgangen seyn, dafs diese Annahme nicht ganz richtig ist. Auch ist es einleuchtend genug, dafs der Grund in dem Temperaturwechsel liegt; daher man schon öfters versucht hat, den Einflufs desselben auf den Barometerstand aus den Differenzen des oberen und unteren Quecksilberspiegels zu berechnen. Dergleichen Versuche, wiewohl sie in vielen Fällen gröfsere Sicherheit geben als die gewöhnliche Reductionsmethode, sind bis jetzt ganz unbeachtet geblieben.

Der nachfolgende Aufsatz hat zum Zwecke, die Aufmerksamkeit von Neuem auf diesen Gegenstand zu wenden.

Man denke sich ein Heberbarometer, dessen Röhre an beiden Enden cylindrisch und von gleichem Durchmesser ist. Es trete bei unverändertem Luftdrucke eine Aenderung der Temperatur ein; sie sinke z. B., so wird die über das Niveau des offenen Schenkels erhobene Quecksilbermasse (des langen Schenkels), ganz unabhängig von der Gestalt der Röhre sich zusammenziehen, doch so, dafs eine senkrecht darin gedachte Säule ihr früheres Gewicht, nämlich das dem Luftdruck entsprechende, beibehält. Der ganze Einflufs der Temperatur kann also

ıs der senkrechten Erniedrigung des Quecksilbers unter ıs frühere Niveau ermittelt werden.

Allerdings wird auch der untere Theil des Queck- lbers sich zusammenziehen und sein Niveau erniedrigen. iese letztere Veränderung ist jedoch bei der Kürze des fenen Schenkels sehr gering; ihr Einflufs übersteigt, wenn e Länge dieses Schenkels nicht mehr als 4 Zoll, die emperaturdifferenz nicht mehr als 10 Grade beträgt, ›ch nicht die zweite Decimalstelle, und kann also in :n meisten Fällen füglich vernachlässigt werden.

Zwischen den angegebenen Gränzen darf man daher ınehmen, dafs das untere Niveau durch den Einflufs :r Temperatur *allein* nicht verändert werde, und dafs lglich jede Aenderung desselben eine Aenderung des uftdrucks, und zwar unabhängig von gleichzeitig einge- etenem Temperaturwechsel, andeute.

Hat man demnach einen gewissen Normalbarometer- and bei einer gewissen Normaltemperatur ausgemittelt, ı ergeben sich alle folgenden Barometerstände, bezogen ıf die Temperatur des Normalstandes, unmittelbar aus :r Vergleichung dieses letzteren mit den Höhenverände- ıngen des unteren Quecksilberspiegels.

Ein Barometer zu diesem Behufe eingerichtet, un- :rscheidet sich von einem gewöhnlichen Heberbarometer it beweglicher Scale nur darin, dafs über und unter em Nullpunkte einige Zolle eingetheilt und mit einem onius versehen sind. Es wird auf folgende Weise ge- raucht: Man stellt den Nullpunkt des unteren Nonius uf den Nullpunkt der Scale, und mifst die Höhe der urch den Luftdruck getragenen Säule zuerst nach dem ewöhnlichen Verfahren, durch Verrücken der Scale; je- loch zu einer Zeit, da man versichert seyn kann, dafs lie Temperatur, so wie sie das Thermometer angiebt, nit der des Barometerquecksilbers genau übereinstimmt. Hierauf wird die Scale mittelst einer nahe bei ihrem Null- punkte angebrachten Schraube festgeklemmt, theils um zu-

fälligen Verrückungen derselben vorzubeugen, hauptsächlich aber, weil der Einfluſs ihrer etwaigen Längenveränderungen auf die Lage des Nullpunkts dadurch gänzlich vermieden wird. Alle späteren Veränderungen braucht man nur an der unteren Quecksilbersäule durch Verrükken des Nonius zu messen. Zu einer gewissen Zeit hat man z. B. bei 8° Temperatur den Barometerstand 334''',62 gefunden, der auf 0° reducirt 334''',20 beträgt.

Betrachten wir 334''',20 als denjenigen Barometerstand und 8° als diejenige Temperatur, worauf die folgenden Messungen bezogen werden sollen. Findet man nun, daſs später bei 7°,4 das Niveau des kurzen Schenkels um 0,54 Linien unter dem Nullpunkte der Scale liegt, daſs also das obere Niveau um eben so viel gestiegen seyn muſs, so ergiebt sich für diese Zeit der Barometerstand bei 0° $=334,20+2 \, . \, 0,54=335,28$ Lin.

So lange die Temperaturdifferenzen gering sind, wie in diesem Beispiele, so ist ihr Einfluſs unmerklich. Sobald sie aber 5 Grade übersteigen, muſs man bei genauen Messungen Rücksicht darauf nehmen.

Gesetzt der obige Werth von 0,54 Linien sey nicht bei 7°,4, sondern bei 15° gefunden, so ist klar, daſs er bei 8° (bei der Temperatur nämlich, die in obigem Beispiele als Grundlage der Messungen angenommen wurde) um so viel gröſser seyn würde als sich der kurze Schenkel durch eine Temperaturerniedrigung von 7 Graden zusammenzuziehen vermag. Bei einer Länge des kurzen Schenkels von 4 Zoll würde dieſs 0,05 Linien ausmachen, und um den wahren Barometerstand zu erhalten, müſste 2 . 0,59 zu 334,20 gezählt werden.

Diese Correctionen erfordern übrigens weder eine genaue Kenntniſs der Temperatur, noch der Länge des kurzen Schenkels, wie folgende Uebersicht lehrt:

Länge d. kurzen Schenkels in Lin. bei 0°.	Zuwachs der Länge des kurzen Schenkels in Linien, ausgedrückt bei											
	2°.	4°.	6°.	8°.	10°.	12°.	14°.	16°.	18°.	20°.	22°.	24°.
36	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	0,14	0,16
48	0,02	0,03	0,05	0,06	0,08	0,10	0,11	0,13	0,14	0,17	0,19	0,21
60	0,02	0,04	0,06	0,08	0,11	0,13	0,15	0,17	0,19	0,21	0,23	0,25

Mittelst einer in diesem Sinne verfertigten kleinen Tabelle sind also obige Correctionen sehr leicht und mit genügender Genauigkeit auszuführen.

Die Barometermessungen nach diesem Verfahren sind nicht nur bequemer anzustellen, sondern ich halte sie auch für freier von Beobachtungsfehlern, weil man insgemein nur die untere Quecksilberfläche zu beobachten hat, und weil Abweichungen zwischen den Angaben des Thermometers und der wahren Temperatur des Barometerquecksilbers, die bei raschem Temperaturwechsel so oft vorkommen und schon durch die Körperwärme während des Messens veranlafst werden können, auf die Resultate keinen merklichen Einfluſs haben können.

Uebrigens kann diese Methode nur unter der Bedingung Sicherheit gewähren, wenn man eine genau cylindrische Barometerröhre besitzt; und die Schwierigkeit, diese zu erhalten, begründet wohl den einzig wesentlichen Einwurf, welcher dagegen erhoben werden dürfte. Man kann sich indessen genügend gute Röhren in Menge verschaffen, wenn man nach dem Beispiele des hiesigen ausgezeichneten Mechanikus, Hrn. Breithaupt, auf die Auswahl derselben die nöthige Sorge verwendet, aus jeder Röhre, so wie sie auf der Glashütte gezogen werden, nur das mittelste Stück herausschneidet, dieses in der Mitte zertheilt und an den Enden wieder zusammenlöthet. Bedenkt man überdieſs, daſs für alle gewöhnlicheren Barometerstände ein Spielraum von zwei Zoll sowohl für das obere als für das untere Niveau vollkommen ausreicht, so wird man sich überzeugen, daſs, jene Bedingung zu erfüllen, so schwierig nicht ist, als es Vielen scheinen mag.

LIV. *Ueber einen Beweger von neuer Erfindung.*

(Aus einem Briefe des Hrn. J. L. Prevost, datirt London d. 25. März 1333. — *Bibliothèque universelle, T. LII p.* 326.)

— Ich habe das Modell einer sinnreichen und einfachen Maschine gesehen, welche auf Eisenbahnen als Beweger für Eilwagen anwendbar ist. Diese Erfindung rührt von einem Amerikaner her, und hatte zum Zweck, mit Pferden, die in dem für die Ausübung ihrer Kräfte günstigsten Schritt gehen, den Wagen eine grofse Geschwindigkeit zu ertheilen, z. B. so, dafs diese elf Lieues in der Stunde zurücklegen, während die Pferde nur eine Lieue in der Stunde machen. Wie diefs geschehe, zeigt Fig. 3 Taf. II.

Eine endlose Schnur *AA* geht über die beiden Rollen *BB*, deren Axen senkrecht stehen, und zwar in dem Boden, zwischen den Schienen *CC* der Eisenbahn. Ein eiserner Ring *DD*, mittelst eines Henkels von zwei gleichfalls eisernen Ringen in *E* an dem Wagen befestigt, dient zum Tragen der gemeinschaftlichen Axe zweier Rollen *F* und *G* von ungleichen Durchmessern. Diese Rollen sind an einander befestigt, so dafs sie sich nur gemeinschaftlich drehen können. Jede Seite der endlosen Schnur ist um diejenige dieser beiden Rollen, die ihr zunächst liegt, einmal umgeschlungen. Zieht man mit der Hand an der Schnur, so dafs die festen Rollen *BB* sich umdrehen, so läuft der Wagen schneller als irgend ein Punkt der Schnur, nnd zwar in gleicher Richtung mit der um die kleinere Rolle *G* geschlungene Seite der Schnur. Diefs Resultat ist für wenig geübte Augen überraschend, und auch ich habe es erst begriffen, nachdem ich einige Tage hernach darüber nachdachte. Mittelst eines sehr einfachen Mechanismus, dessen Abbildung aber die Figur zu

verwickelt gemacht haben würde, lassen sich durch einen im Wagen angebrachten Hebel die beiden Rollen von einander ablösen. Dann drehen sich beide Rollen in entgegengesetzter Richtung, und welch eine Geschwindigkeit die Schnur auch haben mag, so bleibt doch der Wagen stillstehen. Die gröfste Schwierigkeit für die Anwendung dieser Erfindung im Grofsen ist das Gewicht und die Reibung der Seile. Zwar hat man bereits auf geneigten Ebenen Seile von der Länge einer Lieue; allein sie reifsen ziemlich häufig ab, die Rollen, über welche sie laufen, sind kostbar und nutzen sich ziemlich bald ab. Was würde erst geschehen, wenn die Seile auf jeder Seite zwei bis drei Lieues oder im Ganzen fünf bis sechs Lieues lang wären. Und für solche Längen würde die Maschine wenigstens durch die vielen Tragrollen und das oftmalige Umspannen der Pferde sehr unbequem seyn. Die Spannung der Schnur würde bei den Rollen BB eine entsetzliche Reibung hervorbringen, und bei einer so grofsen Erstreckung würde die Trockenheit und Feuchtigkeit der Luft die Länge des Seils beträchtlich ändern. Wie dem auch sey, der Erfinder hat ein Patent darauf genommen und hofft mit demselben Glück zu machen.

Beweis. Klar ist, dafs wenn man in einer oder der andern Richtung, seiner Länge nach, an dem Stricke zieht, man auch auf die Rollen F, G (Fig. 3 Taf. II) in entgegengesetzter Richtung wirkt, zwar mit gleicher Kraft, aber mittelst Hebel, welche respective den Halbmessern dieser Rollen proportional sind. Eine Kraft, welche dem Unterschiede dieser Halbmesser proportional ist, bewirkt demnach den Umlauf dieser Rollen um ihre gemeinschaftliche Axe, und zwar in der Richtung, in welcher sich die gröfsere Rolle umgedreht haben würde, wenn sie für sich dagewesen wäre. Da die Reibung hinreichend ist, das Gleiten der Schnur auf der kleineren Rolle zu verhindern, so bewirkt die

Kraft ein gemeinschaftliches Fortlaufen beider Rollen auf der Schnur. Und da, während einer gegebenen Zahl von Umläufen, die kleinere Rolle einen kürzeren Weg auf ihrer Seite der Schnur zurücklegt als die gröfsere Rolle auf der andern Seite, so mufs die Schnur selbst den Unterschied dieser Wege zurücklegen, d. h. die Hälfte dieses Unterschiedes auf jeder Seite.

Es sey FG (Fig. 4 Taf. II) die Axe der Rollen, und FF', GG' respective die Länge der Umfänge der Rollen F und G, auf der Schnur gemessen. Während die Rollen einen Umgang machen, müssen die Punkte F' und G' der Schnur sich nach F'' und G'' begeben, und die Axe der Rollen wird von FG nach $F''G''$ versetzt werden. Bezeichnen wir die Umfänge FF' und GG' durch f und g, so ist $F'F''+G'G''=f-g$, und da die Schnur nothwendig auf der einen Seite einen eben so grofsen Weg als auf der andern zurücklegt, so mufs seyn:

$$F'F''=G'G''=\frac{f-g}{2}\ ;\ FF''=f-\frac{f-g}{2}=\frac{f+g}{2}.$$

Mithin verhält sich die Geschwindigkeit der Schnur ($F'F''$) zur Geschwindigkeit des Wagens (FF'') wie $f-g$ zu $f+g$, d. h. wie der Unterschied der Rollenhalbmesser zur Summe derselben [1]). Wenn der Unterschied $f-g$ Null wird, d. h. wenn die Halbmesser der Rollen gleich sind, ist $f-g:f+g=\frac{0}{1}$, d. h. die bewegende Kraft, wie die Geschwindigkeit der Schnur, gleich Null, und jede andere Kraft würde die Rollen mit beliebiger Geschwindigkeit auf der Schnur fortbewegen können. Wenn g Null ist, d. h. wenn $f-g=f$, so ist auch $f+g=f$, und die Rotationsgeschwindigkeit der Rolle F ist gleich der Geschwindigkeit der Schnur.

1) Vorausgesetzt, wie hier, dafs die Schnur in gleichem Sinne um beide Rollen geschlungen ist; im entgegengesetzten Falle läuft die Schnur schneller als der Wagen im Verhältnifs $f+g:f-g$. *P.*

1834. ANNALEN №. 18.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

LV. *Ueber die Aetherbildung;*
von E. Mitscherlich [1]).

Der Aether wird durch die Zersetzung des Alkohols vermittelst verschiedener Säuren gebildet. Vergleicht man die Zusammensetzung des Aethers mit der des Alkohols, so erhält man ein Maafs Aethergas, wenn man von 2 Maafs Alkohol 1 Maafs Wasserstoffgas und ½ Maafs Sauerstoff, also 1 Maafs Wassergas, fortnimmt. Es geben also 100 Alkohol dem Gewichte nach 80,64 Aether und 19,36 Wasser.

Die Zerlegung des Alkohols in Aether und Wasser ist nicht allein wichtig, weil dadurch der Aether gebildet wird, sondern hauptsächlich, weil sie ein Beispiel von einer eigenthümlichen chemischen Zersetzung darbietet, welche man bei keiner andern Substanz so gut verfolgen kann, und welche bei der Bildung einiger sehr wichtigen Substanzen, z. B. des Alkohols selbst, stattfindet.

Man wendet, um die Bildung des Aethers zu untersuchen, am bequemsten einen Kolben *a* an, welchen man durch eine Lampe erhitzen und mit einem Korke, in den man drei Löcher gebohrt hat, verschliefsen kann: durch das eine Loch geht ein Thermometer *b*, um die Temperatur der Flüssigkeit zu beobachten; durch das andere ein Rohr mit dem Trichter *c*, um aus dem Gefäfse *d* fortdauernd Alkohol in den Kolben hineintröpfeln zu lassen; durch das dritte ein Rohr, woraus die Substanzen, welche sich verflüchtigen, entweichen. Das eine

1) Entnommen aus der im Anfang November vorigen Jahres ausgegebenen zweiten Auflage vom Lehrbuche des Hrn. Verfassers. *P.*

Ende dieses Rohres, welches in den Kolben geht, mufs schief abgeschliffen seyn, damit das, was sich in dem perpendiculären Theil bis zum Knie verdichtet, wieder in den Kolben heruntertröpfelt, wie diese Figur es zeigt, und nichts mechanisch mit den Dämpfen übergerissen wird. Das andere Ende dieses Rohres, welches sehr dünn und lang seyn mufs, steckt man vermittelst eines Korkes in ein weiteres Glasrohr *i*, welches zum Erkalten der verflüchtigten Verbindungen dient. Das Rohr *i* nämlich geht durch einen, mit Wasser gefüllten, Cylinder *g*, dessen Boden durchbohrt ist, und worin es vermittelst eines Korkes wasserdicht eingepafst wird; das obere Ende des Rohres ragt ein Wenig aus dem Wasser heraus, und das untere steht so weit unten aus dem Cylinder heraus, dafs es bis auf den Boden der gröfsten Flasche *r* geht, in welcher man das Uebergegangene auffangen will. Das Gestell, worauf der Cylinder steht, mufs doppelt so hoch seyn, als die Höhe dieser Flasche beträgt, damit man die Flasche *r*, wenn sie



sich gefüllt hat, bequem fortnehmen kann. Man stellt sie auf kleine Brettchen, und zwar zuerst so hoch, dafs das Rohr bis nahe auf ihren Boden geht, und nimmt von Zeit zu Zeit, so wie die untergegangene Flüssigkeit zunimmt, ein Brettchen weg. In den Cylinder *g* stellt man ein Rohr *o*, welches oben mit einem Trichter versehen ist, hinein, in welchen man aus dem mit kaltem Wasser gefüllten Gefäfs *m* Wasser hineinfliefsen läfst; dieses Wasser fliefst unten auf den Boden, und drängt das oben im Cylinder befindliche Wasser in die Höhe, welches durch ein Rohr in das Gefäfs *o* abfliefst. Es fliefst also das kalte Wasser den von oben in das Rohr einströmenden flüchtigen Substanzen entgegen, und erkaltet sie so vollständig, dafs bei der Destillation von sehr flüchtigen Substanzen, z. B. Aether oder Schwefelkohlenstoff, fast gar kein Verlust stattfindet. Je nachdem das Zuströmen des kalten Wassers langsamer oder geschwinder stattfinden soll, öffnet man den Hahn des Gefäfses *m* mehr oder weniger. Will man flüchtige Substanzen aus einem Gefäfs in ein anderes giefsen, so verschliefst man es durch einen Kork mit einem weiten, langen Rohre, welches nur ein Wenig in den Kork hineingeht. Dieses Rohr steckt man in das andere Gefäfs hinein, drückt den Hals desselben auf den Kork, und kehrt sie alsdann beide rasch um.



Will man flüchtige Substanzen durch eine Destillation reinigen, z. B. den rohen Aether, so schüttet man ihn auf die angeführte Weise in einen Kolben *o*, welchen man in eine Schaale mit Wasser stellt, auf deren Boden man einen Triangel von Eisen legt, damit der Kolben den Boden der Schaale nicht berührt, weil dadurch ein Stofsen entsteht. Den Kolben verschliefst man sogleich mit dem Rohre, welches mit dem Abkühlungsapparat in Verbindung steht. Will man die Temperatur bei dieser Destillation beobachten, so kann man in den Kork noch ein Loch einbohren und ein Thermometer einstekken. Die Schaale erwärmt man mit einer Spirituslampe.

In den Kolben *a* (Seite 274) giefst man zuerst wasserfreien Alkohol und nachher die verdünnte Schwefelsäure, indem man den Alkohol in eine wirbelnde Bewegung bringt, um das zu starke Erhitzen der Flüssigkeit an einzelnen Punkten zu verhüten, in einem dünnen Strahl hinein; die Temperatur der Flüssigkeit steigt bis 120°. Zu 100 Theilen Schwefelsäure, welche schon 18,5 Theile Wasser enthalten, setzt man 20 Theile Wasser, also etwas mehr, als schon darin enthalten ist, und auf 100 Th. concentrirter Schwefelsäure nimmt man 50 Th. wasserfreien Alkohol. Die Flüssigkeit erwärmt man so lange, bis ihr Kochpunkt 140° beträgt, und bemerkt dann, indem man einen Streifen an zwei entgegengesetzte Seiten des Kolbens anklebt, den Stand der Flüssigkeit. Man läfst dann den Alkohol aus dem Gefäfse *d*

zufliefsen, und regulirt das Zuströmen so, dafs der Kochpunkt der Flüssigkeit sich nicht verändert, indem man, wenn die Temperatur unter 140° sinkt, weniger, wenn die Temperatur steigt, mehr Alkohol zufliefsen läfst. Bestimmt man, wenn man 6 Unzen Schwefelsäure, 1 $\frac{1}{5}$ Unzen Wasser und 3 Unzen Alkohol genommen hat, jedes Mal, sobald 2 Unzen übergegangen sind, das spec. Gewicht des Uebergegangenen, so ist das der ersten beiden Unzen 0,780, das der beiden folgenden 0,788, und so nimmt es allmählig zu bis 0,798, welches gewöhnlich schon bei der neunten oder zehnten Unze eintrifft, und nachher bleibt es constant. Das geringere specifische Gewicht der ersteren Unzen rührt davon her, dafs die Schwefelsäure noch etwas mehr Wasser aufnimmt. Dieses constante specifische Gewicht ist fast genau das des angewandten Alkohols. Leitet man die Operation auf die angeführte Weise, so kann man so viel Alkohol in Aether umändern, als man will, indem die Schwefelsäure sich nicht verändert, und nur so viel von derselben fortgeht, als mit den Aetherdämpfen sich verflüchtigt, oder durch die dem Alkohol beigemengten fremden Bestandtheile zersetzt wird.

Die übergegangene Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten, wovon die obere Aether ist, welcher etwas Alkohol und Wasser, und die untere Wasser ist, welches Alkohol und etwas Aether aufgelöst enthält; sie beträgt dem Gewichte nach gerade so viel, wie der angewandte Alkohol, wenn man sorgfältig verhütet, dafs sich nichts in der Luft verflüchtigt. Wenn man das Uebergegangene in einen Kolben giefst und in einem Wasserbade der Destillation, wie ich vorher angeführt habe, unterwirft, so kann die Temperatur bis 80° steigen, und man behält wasserhaltigen Alkohol zurück, dessen Gehalt an Alkohol man aus dem specifischen Gewichte bestimmt; zu dem übergegangenen Aether, dessen Gewicht man bestimmt, setzt man eine geringe Quantität Wasser, wel-

ches der Aether dem Alkohol entzieht, destillirt noch einmal, und bestimmt gleichfalls den Alkoholgehalt der zurückgebliebenen Flüssigkeit. Nach einer Untersuchung bestand die übergegangene Flüssigkeit, welche in ziemlich großer Menge angewandt worden, aus:

65 Aether,
18 Alkohol,
17 Wasser.

Man ersieht leicht aus der Zusammenstellung des Apparates, daſs, wenn man auf einmal rasch Alkohol zuströmen läſst, Alkoholdämpfe übergehen, ohne mit der Schwefelsäure in Berührung zu kommen, und umgekehrt, daſs, wenn man weniger zutröpfeln läſst, als übergeht, von dem in der Flüssigkeit enthaltenen Alkohol zersetzt wird, so daſs also im ersteren Falle das Uebergegangene mehr Alkohol, im letzteren mehr Aether enthält. Vergleicht man die aus der Untersuchung erhaltenen Resultate mit der früher angeführten, berechneten Zerlegung des Alkohols, so muſste auf 65 Aether 15,4 Wasser kommen; eine genauere Uebereinstimmung kann man nicht erwarten, da der Verlust von etwas Aether nie zu vermeiden ist, und die Untersuchung selbst nur ein annäherndes Resultat geben kann. Gute Fabrikanten erhalten von 100 Theilen Alkohol, welcher 76 Proc. Alkohol dem Gewichte nach enthält, 60 Theile Aether von 0,727 [1]); der Berechnung nach sollten sie 58 Theile Aether von 0,724 erhalten. Bei diesem verdünnten Alkohol ist natürlich die Quantität der wässerichten Schicht viel gröſser.

Nimmt man 6 Unzen concentrirte Schwefelsäure und 6 Unzen wasserfreien Alkohol, und läſst fortdauernd Alkohol zuflieſsen, so haben die ersten 2 Unzen des über-

1) Zufolge einer neueren Benachrichtigung von Hrn. Hofr. Soltmann, aus dessen Laboratorium ich die erste Mittheilung erhielt, ist dieſs Verhältniſs zu groſs; im Groſsen erhält man von 100 Theilen Alkohol, welcher 82 Proc. wasserfreien Alkohol enthält, 56 Th. Aether im günstigen Falle; wobei der Alkohol, welcher mit dem Aether übergeht, in Rechnung gebracht worden ist.

gegangenen rohen Aethers ein spec. Gewicht von 0,768, und das constante spec. Gewicht wird erst erreicht, wenn die Schwefelsäure die vorher angeführte Menge Wasser aufgenommen hat; nimmt man aber umgekehrt 3 Unzen Schwefelsäure und 2 Unzen Wasser, und läſst Alkohol zutröpfeln, so bestehen die ersten überdestillirten 2 Unzen aus wässerichtem Weingeist von 0,926, welcher kaum eine Spur von Aether enthält. Die nächstfolgenden haben ein specifisches Gewicht von 0,885. Das specifische Gewicht nimmt ab, bis der Wassergehalt der Schwefelsäure sich zu dem bestimmten Punkte vermindert, und das Uebergegangene das specifische Gewicht des Alkohols hat. Setzt man zu einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol Wasser hinzu, so destillirt so lange Alkohol über, als noch in der Auflösung davon vorhanden ist. Durch einen Ueberschuſs von Wasser wird also aller Alkohol von der Schwefelsäure getrennt, und durch Ueberschuſs von Alkohol so viel Wasser, bis die Schwefelsäure etwas mehr als doppelt so viel Wasser enthält, als in der concentrirten Schwefelsäure enthalten ist. Setzt man zu concentrirter Schwefelsäure wasserfreien Alkohol in Ueberschuſs zu, so destillirt zuerst wasserfreier Alkohol über; erst wenn die Temp. bis 126° steigt, fangen die ersten Spuren von Aether an sich zu zeigen. Die Aetherbildung findet am stärksten zwischen 140° bis 150° statt; bei 160° findet schon eine Zersetzung der Schwefelsäure statt, doch geht noch bis 200° Aether über. Wenn man 6 Unzen Schwefelsäure und Alkohol im Ueberschuſs angewandt hat, beträgt die Quantität Aether, welche zwischen 155° und 200° übergeht, kaum $\frac{1}{4}$ Unze.

Man hat die Aetherbildung dadurch zu erklären versucht, daſs die Schwefelsäure durch ihre Verwandtschaft zum Wasser die Verbindung des 1 Maaſses Wasserstoffgases und $\frac{1}{2}$ Maaſses Sauerstoffgases bewirke, indem sie sich mit dem gebildeten Wasser verbinde. Aus dem an-

geführten Versuche folgt jedoch, dafs Wasser fortdauernd mit dem Aether übergehe, und es versteht sich alsdann von selbst, dafs die Schwefelsäure sich mit diesem Wasser eher verbindet, als dafs sie den im Alkohol enthaltenen Wasserstoff und Sauerstoff, welche durch chemische Verwandtschaft zurückgehalten werden, vereinigt, um damit eine Verbindung einzugehen, die fast bei derselben Temperatur wieder aufgehoben wird. Ferner wird der Alkohol durch andere Substanzen, z. B. durch Kali oder Natron, welche viel gröfsere Verwandtschaft zum Wasser haben, als die angewandte diluirte Schwefelsäure, nicht in Aether umgeändert. Man kann die concentrirte Auflösung derselben in Alkohol bis über 140° erhitzen, so dafs sie die Temperatur der Aetherbildung erreicht; das Uebergehende enthält keine Spur von Aether.

Eine erhöhte Temperatur ändert den Alkohol gleichfalls nicht in Aether um; ein Versuch, welchen man leicht anstellen kann, wenn man Alkoholdämpfe durch ein Rohr leitet, dessen Temperatur man allein bis zur Rothglühhitze erhöht.

Man hat die Aetherbildung durch die Bildung der Weinschwefelsäure, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol entsteht, zu erklären versucht; man glaubte damals, dafs diese Säure aus Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoff, in welchem auf 1 Maafs Kohle 2 Maafs Wasserstoff enthalten sind, bestehe. Durch genaue Untersuchungen hat sich aber ergeben, dafs sie aus Schwefelsäure und Alkohol besteht [1]), und dafs, wenn man sie, ohne dafs Schwefelsäure frei wird, destillirt, sich Alkohol bildet; z. B. wenn man schwefelweinsaures Kali mit Kalkerde mengt, so bilden sich bei einer Temperatur, welche zuletzt bis über 200° geht, schwefelsaure Salze und Alkohol, welcher nur etwas Weinöl, worauf ich später zurückkommen werde, enthält.

1) Liebig und Wöhler in diesen Annalen, Bd. XXII S. 486. — Magnus, ebendaselbst, Bd. XXVII S. 367.

Aus den angeführten Thatsachen folgt also, dafs Alkohol in Berührung mit Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 140° in Aether und Wasser zerfalle. Zersetzung und Verbindungen, welche auf diese Weise hervorgebracht werden, kommen sehr häufig vor; wir wollen sie Zersetzung und Verbindung durch Contact nennen. Das schönste Beispiel bietet das oxydirte Wasser dar; die geringste Spur von Mangansuperoxyd, von Gold, von Silber und anderen Substanzen bringt ein Zerfallen der Verbindung in Wasser und Sauerstoffgas, welches sich entwickelt, hervor, ohne dafs diese Körper die mindeste Veränderung erleiden. Das Zerfallen der Zukkerarten in Alkohol und Kohlensäure, die Oxydation des Alkohols, wenn er in Essigsäure umgeändert wird, das Zerfallen des Harnstoffs und des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak gehören hierher. Für sich erleiden diese Substanzen keine Veränderung, aber durch den Zusatz einer sehr geringen Menge Ferment, welches dabei die Contactsubstanz ist, und bei einer bestimmten Temperatur, findet diese sogleich statt. Die Umänderung der Stärke in Stärkezucker, wenn man Stärke mit Wasser und Schwefelsäure kocht, ist der Aetherbildung ganz ähnlich, nur dafs umgekehrt bei dieser Zuckerbildung Wasser zerlegt wird, und die Bestandtheile desselben sich mit denen der Stärke zu einer neuen Verbindung vereinigen. Werden Verbindungen von Aether mit Säuren, z. B. Essigäther mit Kaliauflösung behandelt, so bildet sich essigsaures Kali und Alkohol; so dafs also hier das Entgegengesetzte stattfindet, wie mit der Schwefelsäure.

Setzt man dem Gewichte nach zu 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure 1 Th. wasserfreien Alkohol und erhitzt das Gemenge bis über 200°, so zerfällt ein Theil des Alkohols (=3 Maafs Wasserstoffgas, 1 Maafs Koh-

lenstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maaſs Sauerstoffgas) so, daſs sich 1 Maaſs Wasserstoffgas mit $\frac{1}{2}$ Maaſs Sauerstoffgas zu Wasser verbindet, und 1 Maaſs Kohlenstoffgas mit 2 Maaſs Wasserstoffgas zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche man, weil sie sich mit dem Chlor zu einem ölähnlichen Körper vereinigt, ölbildendes Gas genannt hat; ein anderer Theil des Alkohols wird so zersetzt, daſs sich der Wasserstoff theils mit dem Sauerstoff desselben verbindet, theils mit einem Antheil Sauerstoff der Schwefelsäure zu Wasser vereinigt, indem sich Kohle ausscheidet und sich schweflige Säure bildet. Die Darstellung des ölbildenden Gases kann man daher gut in einem Kolben studiren, welcher mit einer Vorlage versehen ist, aus der eine Röhre unter einen über Wasser stehenden Cylinder führt. — In der Vorlage verdichtet sich während der Entwicklung des Kohlenwasserstoffs fortdauernd Wasser, worin ein ölartiger Körper, das Weinöl, zu Boden sinkt, welcher aus einer Verbindung von Kohlenwasserstoff, Schwefelsäure und Wasser besteht. In dem Cylinder fängt man das Gas auf; von der schweflichten Säure wird es gewöhnlich schon beim Durchstreichen durch's Wasser, welches davon eine groſse Menge aufnehmen kann, gereinigt.

Da fortdauernd Kohlenwasserstoff und Wasser sich zugleich entwickeln, ist es hier natürlich eben so wenig wie beim Aether die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, welche diese Zersetzung des Alkohols bewirkt, sondern die Schwefelsäure bewirkt hier nur durch Contact ein Zerfallen des Alkohols in Kohlenwasserstoff und Wasser.

LVI. *Ueber die Benzinschwefelsäure;*
von E. Mitscherlich.

Ansicht über die Art der Zusammensetzung ver-
ener complicirter chemischer Verbindungen, wel-
h, um den Studirenden eine Hoffnung zu zeigen
in einfache Verbindungen zerlegen zu können, in
sten Ausgabe meines Lehrbuchs weitläufig entwik-
abe [1]), und wozu ich insbesondere die von Ber-
s entdeckte Indigblauschwefelsäure und Indigblauun-
vefelsäure benutzt habe, bewog mich, verschiedene
en Substanzen, welche ich dort aufgeführt habe,
nter denen man unter andern auch die Talgsäure
enzoësäure genannt findet, mit einem Ueberschufs
starken Basis zu erhitzen, um die Säure, welche
t einer anderen Substanz verbunden voraussetzte,
esen zu trennen. Ich habe diese Versuche [2]) kurz
ler Beendigung meiner Versuche über die Aether-
g angestellt, welche ich mit einem Versuche von
er Art beschlossen habe, und der darin bestand,
chwefelweinsäure mit einem Ueberschufs von Al-
lkohol giebt, statt dafs dagegen Alkohol entwe-
t Schwefelsäure in Berührung oder mit Schwefel-
chemisch verbunden in Aether und Wasser zerfällt.
ch dort vom Alkohol die Schwefelsäure durch ei-
eberschufs von Basis trennte, so suchte ich bei den
hrten Säuren eine ähnliche Trennung zu bewirken,
s mir jedoch am besten bei der Benzoësäure ge-
).

1) rbuch der Chemie. Berlin, bei Mittler, 1831. S. 479
2) Vertheilung der zweiten Abtheilung erfolgte, wegen des Aus-
hs der Cholera in Berlin, im März 1832.
3) oben S. 280, und Lehrbuch, S. 108.
4) Pfingsten vorigen Jahres wurde dieser Versuch angestellt;

Das Zerfallen der Benzoësäure in Benzin und Kohlensäure veranlaſst mich, die Vermuthung hinzustellen, daſs sie nämlich aus einer innigen Verbindung der Kohlensäure mit dem Benzin bestehe; obgleich die Zusammensetzung des benzoësauren Silberoxyds, und das Verhältniſs, in welchem die Benzoësäure zum Chlorbenzoyl und den übrigen Benzoylverbindungen steht, diese Hypothese unwahrscheinlich zu machen schienen, welches ich jedoch selbst weitläufig erwähnt habe [1]). Diese Einwürfe, welche man von dieser Seite her machen kann, lassen sich jedoch jetzt durch eine Verbindung des Benzins mit der Schwefelsäure, welche ganz analog der Benzoësäure sich verhält, fast ganz beseitigen; und mehr Beweise werde ich in den nächstfolgenden Abhandlungen auch von anderen Verbindungen hernehmen.

Es gelang mir eben so wenig wie Faraday, welcher Verbindungen der Schwefelsäure mit den anderen von ihm entdeckten Kohlenwasserstoffverbindungen darstellte, Benzin mit der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure zu verbinden und ein auflösliches Barytsalz nachzuweisen; dagegen findet sogleich eine Verbindung mit der wasserfreien Schwefelsäure statt, und zwar so, daſs die Hälfte der Säure sich mit den Benzin verbindet, die andere Hälfte unverbunden bleibt und ohne Wirkung

schon in meinen Sommer-Vorlesungen habe ich meinen Zuhörern davon Rechenschaft gegeben und das Benzin meinen Freunden gezeigt; so erinnert sich der Herausgeber der Annalen mit Bestimmtheit Benzin Ende Junius gesehen zu haben. An Faraday habe ich Ende Julius oder Anfang August Benzin geschickt, im August an Berzelius; die Abhandlung über das Benzin war Ende August schon gedruckt, so daſs meine Versuche viel früher angestellt, und allgemein hier und an verschiedenen anderen Orten bekannt waren, ehe Hr. Peligot die seinigen angestellt hat, welche erst den 21. October bekannt gemacht worden sind.

1) Diese Annalen, Bd. XXIX S. 236.

auf gröfsere Mengen von zugesetztem Benzin ist. Da aber bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure drei verschiedene Verbindungen entstehen, so werde ich in der nächsten Abhandlung, worin ich diese Verbindungen beschreiben werde, auf die Einwirkung derselben auf das Benzin wieder zurückkommen. Am reinsten erhält man die Benzinschwefelsäure, wenn man zu gewöhnlichem rauchenden Vitriol in einer Flasche unter fortdauerndem Schütteln so lange Benzin hinzusetzt, als noch etwas davon aufgenommen wird; man läfst während des Zusetzens die Flasche von Zeit zu Zeit erkalten, da eine Wärmeentwicklung bei der Verbindung stattfindet. Die Säure löst man in Wasser auf, wobei sich eine sehr geringe Quantität einer Substanz eigenthümlicher Natur ausscheidet, welche man nach ihrer Zusammensetzung Sulfobenzid nennen kann, deren Zusammensetzung und Eigenschaft ich in der nächsten Abhandlung anführen werde; da sie fast ganz unlöslich in Wasser ist, so trennt man sie durch Filtration. Die Säure sättigt man mit kohlensauren Baryt, und die filtrirte Auflösung fällt man, da man den benzinschwefelsauren Baryt nur in krystallinischen Krusten erhält, genau mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Das Kupfersalz dampft man, bis es anfängt zu krystallisiren, ab; man erhält es in schönen und grofsen Krystallen. Auch das benzinschwefelsaure Zinkoxyd, Eisenoxydul, Silberoxyd, Kali, Natron, Ammoniak und mehrere andere Salze krystallisiren sehr gut. Mit Schwefelwasserstoff kann man das Kupfersalz zerlegen, die Säure zur Syrupdicke abgedampft, bildet einen krystallinischen Rückstand; beim stärkeren Erhitzen zerlegt sie sich. Die benzinschwefelsauren Salze ertragen eine bedeutende Temperatur, ehe sie zerlegt werden; ich habe benzinschwefelsaures Kupferoxyd bis 220° erhitzen können, ohne dafs die Auflösung desselben in Wasser durch Barytsalze getrübt wurde. Bis 170° erwärmt, verliert es alles Wasser. Zur Untersuchung habe ich benzinschwefelsaures Kupfer-

oxyd angewandt, welches eine Viertelstunde bei einer Temperatur von 180° erhalten wurde, und dabei keine Spur von Wasser mehr abgab.

0,708 wasserfreies benzinschwefelsaures Kupferoxyd gaben mit Kupferoxyd erhitzt 0,9825 Kohlensäure, worin 0,2719 Kohle enthalten sind, und 0,1661 Wasser, worin 0,01846 Wasserstoff enthalten sind, darnach enthält es 38,405 Proc. Kohlenstoff und 2,608 Wasserstoff.

0,6785 desselben Salzes gaben mit Kupferoxyd erhitzt 0,932 Kohlensäure, worin 0,2589 Kohlenstoff enthalten sind, und 0,1630 Wasser, worin 0,018077 Wasserstoff enthalten sind; darnach enthält es 38,16 Kohlenstoff und 1,665 Proc. Wasserstoff.

Den Gehalt an Kupferoxyd, dessen Bestimmung die gröſste Schärfe zuläſst, habe ich theils durch einen besonderen Versuch vermittelst Fällen mit Kali, in welchem Fall ich gröſsere Mengen des Salzes anwenden konnte, theils bei der Bestimmung der Schwefelsäure ermittelt; so gaben 0,9755 Grm. mir 0,1974 Kupferoxyd, also 20,24 Proc.; 1,862 Grm. gaben 0,0,388 Grm. Kupferoxyd, also 20,85 Proc,; 0,4125 Grm. 0,0845 Grm. Kupferoxyd, also 20,53 Proc.; 1,240 Grm. gaben 0,276 Kupferoxyd, also 20,60 Proc. Das Mittel aus diesen Versuchen beträgt 20,55.

Den Gehalt an Schwefelsäure bestimmte ich, indem ich einen Theil des Salzes mit 20 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron und 10 Th. salpetersaurem Natron mengte, bei diesem Verhältniſs findet, wenn man das Gemenge vorsichtig erhitzt, eine ruhige Einwirkung und kein Abbrennen statt. 0,4125 Grm. des trocknen Salzes gaben mir 0,505 schwefelsauren Baryt, worin 0,1736 Schwefelsäure enthalten sind, also 42,08 Proc Schwefelsäure.

Hundert Theile des wasserfreien Salzes geben also: 38,28 Kohlenstoff, 2,637 Wasserstoff, 20,55 Kupferoxyd und 42,08 Schwefelsäure ($12C+10H+1\dot{C}u+2\dddot{S}$), zusammen also 103,597.

Aus dem Ueberschufs bei der Analyse und aus dem Verhältnifs des Wasserstoffs und Kohlenstoffs folgt, dafs in diesem Salze 2 At. Wasserstoff sich mit einem Atom Sauerstoff der Säure zu Wasser verbunden haben und aus der Verbindung ausgeschieden sind; also ganz so wie es beim benzoësauren Silberoxyd und citronensauren Natron der Fall ist. In den trocknen Salzen besteht daher die Benzinschwefelsäure aus 12C10H2S5O. Nach diesem Verhältnisse würde das Kupfersalz in 100 Th. enthalten: Kohlenstoff 38,58, Wasserstoff 2,62, Schwefel 16,94, Sauerstoff 21,03, Kupferoxyd 20,84.

Es ist mir gelungen die Schwefelsäure mit dem Bittermandelöl und mit der Benzoësäure zu verbinden, und krystallisirbare Salze mit diesen neuen Säuren darzustellen; eben so die Schwefelsäure und Salpetersäure mit dem Benzin zu indifferenten Verbindungen vereinigt zu erhalten, in welchen, nach meinen bisherigen Untersuchungen, sich das Benzin zu den Säuren wie das Ammoniak zu den Säuren in den Amiden verhält. Ich werde mit diesen Verbindungen auch die Untersuchung des schwerlöslichen naphthalinsauren Baryts, und des Körpers, welcher durch Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthalin gebildet wird, verbinden. Theils habe ich diese Untersuchungen beendigt, theils bin ich noch mit ihnen beschäftigt; die Resultate, welche ich erhalten habe, sprechen für die Ansicht, welche ich im Anfang dieser Notiz ausgesprochen habe. Welches aber auch die Endresultate derselben seyn mögen, und welche Schlüsse man daraus auf die Benzoylverbindungen machen mag, so werden sie den Werth der Entdeckungen der Benzoylverbindungen, welche durch eine Reihe von zusammenhängenden Thatsachen und von den gründlichsten Untersuchungen eine ausgezeichnete Stelle in der Geschichte der Chemie einnehmen, nie verringern können, wenn auch die Hypothese vom Benzoyl sich nicht bestätigen sollte, welches ich jedoch jetzt noch nicht zu behaupten wage, da man durch directe Versuche noch nicht beweisen kann, dafs das Chlorbenzoyl aus Chlorkohlenoxyd (Phosgengas) und Benzin bestehe, aus welcher Verbindung 2 Maafs Wasserstoffgas und 2 Maafs Chlor sich ausgeschieden haben müfsten.

LVII. *Bitte an Meteorologen.*

Der Winter von 1833 bis 1834 bietet in seinem Verhalten in Europa so viel Eigenthümlichkeiten dar, dafs eine genauere Untersuchung des Witterungsganges während desselben wünschenswerth ist. Ich wende mich daher an die Meteorologen mit der Bitte, mir eine Abschrift der von ihnen gesammelten Erfahrungen zu überschicken. Hauptsächlich erwünscht würde mir die genaue Angabe des Barometerstandes von dem Anfange des Novembers an seyn, da schon seit der Mitte jenes Monates der Luftdruck bedeutende Oscillationen zeigte. Sollte es möglich seyn, damit eine Vergleichung der mittleren Witterungsverhältnisse des ganzen vorigen Jahres mit den Verhältnissen früherer Jahre zu verbinden, so würde eine Zusammenstellung dieser Anomalien aus verschiedenen Gegenden der Erde vielleicht besseren Aufschlufs über den Gang der Witterung in diesem Jahre geben. Am angenehmsten würde es mir seyn, wenn ich die gewünschten Thatsachen durch Buchhändler-Gelegenheit erhielte, wozu ich die Handlung von Schwetschke und Sohn hieselbst vorschlage. Zugleich ersuche ich die Herausgeber ausländischer Zeitschriften diese Aufforderung in ihren Journalen mitzutheilen.

Halle, am Ende Jan. 1834. Dr. C. Kämtz.

Prof. an d. Universität zu Halle.

LVIII. *Reduction des Platins.*

Erhitzt man eine Lösung von Platinchlorid mit einer von weinsaurem Natron, so entsteht bekanntlich ein schwarzer Niederschlag, der fein zertheiltes metallisches Platin ist. R. Phillips findet, dafs man denselben Niederschlag mit weinsaurem Kalk, Kali oder Ammoniak bekommt, jedoch nur bei Erhitzung, dafs dagegen Weinsäure oder saures weinsaures Kali selbst in der Hitze keinen Niederschlag geben. Zum Goldchlorid verhält sich das weinsaure Natron wie zum Platinchlorid. (*Philos. Magaz.* 3 *Ser. Vol. II p.* 91.)

DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

IX. *Versuche über das Blut, angestellt in Verbindung mit E. Mitscherlich*[1]*), von L. Gmelin und F. Tiedemann.*

(Aus der Zeitschrift für Physiologie.)

---

ein Theil des thierischen Körpers ist für die chemihe Physiologie so wichtig, wie das Blut. In dieses gen die assimilirten Stoffe über; durch seine Vermittlung itt der thierische Körper mit der äufseren Luft in Wechlwirkung, und aus ihm werden alle feste Theile gebilet und alle Secrete erzeugt. Eine genaue Kenntnifs es Blutes mufs daher zur Aufklärung der wichtigsten im örper vor sich gehenden materiellen Veränderungen, wie er Verdauung, Respiration, Nutrition und Secretion am eisten beitragen. Diese Betrachtung bestimmte uns zur nstellung der hier zu erzählenden Versuche.

I. Versuche über den Kohlensäuregehalt des Blutes.

Der Widerspruch in den Resultaten ausgezeichneter eobachter liefs es noch immer unentschieden, ob das lut Kohlensäure enthalte oder nicht. Auf der einen Seite nd A. Vogel[2]), dafs frisches Ochsenblut, unter der locke der Luftpumpe, kohlensaures Gas in hinreichener Menge entwickle, um Kalkwasser, durch welches es eleitet werde, zu trüben. Scudamore[3]) nahm an, e Gerinnung des Blutes sey mit der Entwicklung von ohlensäure wesentlich verbunden, und nach seinen Ver-

1) Während dessen Anwesenheit zu Heidelberg im Winter 1831 bis 1832.

2) Schweigger's Journal d. Chem. u. Phys. Bd. 11 S. 399.

3) Carl Scudamore, Versuche über das Blut. Würzburg 1826, S. 84 bis 90.

suchen gaben 6 Unzen Blut, so unter der Glocke der Luftpumpe behandelt, dafs das entwickelte kohlensaure Gas durch Barytwasser geleitet wurde, einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Würfelzoll kohlensauren Gases entsprach. Nach Brande [1]) soll gar 1 Unze arterielles oder venöses Blut im luftleeren Raume 2 Würfelzoll kohlensaures Gas ausstofsen, was auf 1 Maafs Blut etwas über 1 Maafs Gas betragen würde.

Andererseits fand schon Darwin [2]), dafs die frisch unterbundene Halsvene von Thieren, in Wasser von 38° C. unter die Luftpumpe gebracht, keineswegs aufstieg, wie sie dieses bei eintretender Gasentwicklung hätte thun müssen, sondern sich im Gegentheile zusammenzog. Nach J. Davy's Versuchen [3]) entwickelte sich weder beim freiwilligen Gerinnen des Blutes bei gewöhnlichem Luftdrucke, noch bei der Aufhebung des äufseren Drucks mittelst der Luftpumpe, noch auch bei der durch Erhitzen bewirkten Gerinnung seines Serums irgend ein Gas, und das Serum zeigt nach ihnen im Gegentheil das Vermögen, das kohlensaure Gas in gröfserer Menge zu verschlucken, als reines Wasser, was nicht der Fall seyn könnte, wenn es bereits mit Kohlensäure beladen wäre.

Bei diesen auffallenden Widersprüchen schien uns die Anstellung neuer Versuche unter völligem Ausschlusse der Luft nicht unwichtig. Hierbei verfuhren wir folgendermafsen:

Es wurde an einem lebenden Hunde die Schenkel-Arterie und die Schenkel-Vene blofsgelegt, worauf in dieselben kleine, metallene, mit einem Hahn versehene Röhren eingebracht und durch Ligaturen befestigt wurden. Die Röhren standen mit biegsamen, aus Federharz verfertigten Cathetern in Verbindung, die in sie befestigt waren, und

1) *Philosophical transactions*, 1818, *p.* 181.

2) *Philosophical transactions*, *Vol. LXIV p.* 2.

3) *Edinburgh medical and surgical Journal*, *Vol. XXIX p.* 253.

welche das ausfliefsende Blut unter die mit Queck-
gefüllten Gefäfse geleitet werden konnte.

Zum Auffangen des Bluts dienten Glascylinder, 3½
hoch und 1 Zoll weit. Sie wurden unter sorgfälti-
Entfernung der adhärirenden Luft mit Quecksilber
t, und in mit Quecksilber gefüllte Schalen umge-
. Wir liefsen hierauf durch Oeffnen des Hahns so
Blut aus der Vene ausfliefsen, dafs hierdurch alle
r biegsamen Röhre enthaltene Luft ausgetrieben
e, und brachten nun das freie Ende derselben un-
en umgestülpten Cylinder, in welchem sich das Blut
Schwierigkeit ansammelte. So wurde derselbe zur
mit venösem Blute gefüllt. Eben so verfuhren wir
darauf bei der Auffangung des arteriellen Blutes.
s gelang so gut, dafs sich in beiden Cylindern nicht
geringste Luftbläschen wahrnehmen liefs. Sogleich
f wurde das venöse Blut auf einem Teller, der sich
rauben liefs, unter die Glocke der Luftpumpe ge-
t, und nach hinreichender Exantlation mit dem Tel-
nd der Glocke entfernt, um möglichst bald auch das
elle Blut der Wirkung der Luftpumpe aussetzen zu
en [1]).

Im Anfange des Auspumpens zeigte sich bei beiden
rten nicht die geringste Blasenbildung; als jedoch
arometer der Luftpumpe 27 bis 28 Zoll engl. zeigte,
nden Blasen, durch welche das Quecksilber, wel-
im Cylinder ungefähr 1½ Zoll höher stand, als in
Schale, ungefähr um einen Zoll herabsank, so dafs
Stand nur noch ½ Zoll höher war, als der des in
chale befindlichen Quecksilbers. Beim venösen Blute
nden viele kleine Blasen; beim arteriellen, wahr-
lich, weil es wegen des seit dem Aderlafs verflos-
grösseren Zeitraums schon vollständig geronnen war,

[1]) Bei diesen Versuchen unterstützte uns mit dankenswerther Zu-
vorkommenheit unser verehrter Freund und College, Herr Ge-
ime Hofrath Muncke.

entstand zuerst eine grofse Blase im obersten Theile des Cylinders, wodurch die Blutmasse etwas herabgedrückt wurde, und hierauf bildete sich eine zweite noch gröfsere zwischen der Blutmasse und dem Quecksilber.

Die bei den beiden Blutarten bei Aufhebung des äufseren Druckes gebildeten Blasen waren entweder blofs ein mit Wasserdampf gefülltes Vacuum, oder sie enthielten zugleich irgend ein aus dem Blute entwickeltes permanentes Gas. Ersteres war in sofern leicht möglich, als sich das Blut über einer $1\frac{1}{2}$ Zoll hohen Quecksilbersäule befand, welche sinken mufste, sobald die Elasticität der in der exantlirten Glocke übrig bleibenden Luft weniger als $1\frac{1}{2}$ Zoll Quecksilberhöhe betrug; und es wurde sogar durch den Umstand, dafs die Blasen erst bei fast völliger Exantlation entstanden, sehr wahrscheinlich. Die Frage liefs sich durch allmäliges Hinzulassen der äufseren Luft unter die Glocken bestimmt entscheiden. Waren die Blasen blofs eine torricellische Leere, so mufsten sie sogleich völlig verschwinden; enthielten sie aber ein permanentes Gas, so mufste dieses anfangs in einem sehr verkleinerten Volum übrig bleiben, und durfte erst nach längerer Zeit wieder vom Blut verschluckt werden. Beim Hinzulassen von Luft unter die beiden Glocken zeigte es sich nun, dafs noch lange zuvor, ehe dieselben wieder völlig mit Luft gefüllt waren, alle Blasen gänzlich verschwanden, und dafs sie also kein permanentes Gas enthalten konnten.

Diesem Versuche, nach welchem das Blut bei aufgehobenem Luftdrucke weder kohlensaures noch ein anderes permanentes Gas entwickelt, dürfte ein um so gröfseres Zutrauen zu schenken seyn, als alle Umstände, welche einen Irrthum hätten herbeiführen können, möglichst vermieden waren. Namentlich war der Luftzutritt zum Blute völlig abgehalten, und der Versuch wurde in weniger als einer Stunde bei einer 5° bis 10° C. betra-

genden Temperatur beendigt, so dafs in keiner Hinsicht eine chemische Aenderung des Blutes eintreten konnte.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dafs sowohl das venöse, als das arterielle Blut in diesem völlig von der Luft abgeschnittenen Zustande die gewöhnliche Gerinnung zeigte, dafs von Anfang des Versuches an eine grofse Verschiedenheit in der Farbe der beiden Blutarten bemerklich war, und dafs also die hellere Farbe des Arterien-Blutes weder, wie J. Davy [1]) will, von dem schaumigen Zustand, in welchem es bei der gewöhnlichen Auffangungsweise erhalten wird, welcher aber hier wegfällt, noch von der Art der Gerinnung abgeleitet werden kann, da die Farbeverschiedenheit vor derselben eben so auffallend war, wie nachher. Auch ist es kaum glaublich, dafs diese grofse Verschiedenheit der Färbung von dem Umstande herrührte, dafs das arterielle Blut nach dem venösen gesammelt wurde.

Um zugleich die oben erwähnte Angabe J. Davy's zu prüfen, nach welcher das kohlensaure Gas vom Blutwasser in gröfserer Menge verschluckt wird, als von reinem Wasser, liefsen wir zu dem arteriellen Blute, welches der Wirkung der Luftpumpe ausgesetzt gewesen war, ohne es aus dem Cylinder herauszunehmen, und mit Luft in Berührung zu bringen, und ohne das Coagulum zu entfernen, nach und nach gröfsere Mengen von kohlensaurem Gas hinzutreten. Die Absorption erfolgte bei einer zwischen 5° und 10° wechselnden Temperatur, da kein Schütteln vorgenommen wurde, nur allmählig, und hörte erst nach 5 Tagen auf merklich zuzunehmen. Es hatten nun 100 Maafs Blut 120 Maafs kohlensaures Gas verschluckt. Nachdem wir das Blut noch 10 Wochen mit dem übrigen kohlensauren Gase bei ungefähr 10° C. zusammengelassen hatten, fanden sich noch 16 Maafs kohlensaures Gas weiter absorbirt, also im Gan-

1) *Edinb. medical and surgical Journal*, *No*. 105 *p*. 243.

zen 136 Maafs. Wiewohl diese Maafsbestimmungen auf keine grofse Genauigkeit Anspruch machen, so geht doch aus ihnen die Richtigkeit der Davy'schen Angabe mit hinreichender Sicherheit hervor. Nach diesem längeren Verweilen mit kohlensaurem Gas erschien der, ungefähr die Hälfte des Bluts betragende, Kuchen rothschwarz, das Blutwasser war ziemlich klar, und durch Blutroth, welches eher aufgelöst als suspendirt schien, dunkel colombienroth gefärbt.

Die so eben erwähnten Ergebnisse glaubten wir noch durch einen zweiten, mit einigen Abänderungen angestellten, Versuch bekräftigen zu müssen; besonders wünschten wir zugleich zu erfahren, ob das Blut, wenn auch keine freie, doch wenigstens gebundene Kohlensäure enthalte

Wir sammelten das Blut eines Hundes auf dieselbe Weise auf, wie das erste Mal, nur leiteten wir das venöse Blut, statt in einen, in zwei mit Quecksilber gefüllte Cylinder, von denen der eine etwas frisch ausgekochten concentrirten Essig enthielt, und eben so verfuhren wir mit dem arteriellen Blute.

Das nicht mit Essig vermischte arterielle und venöse Blut verhielt sich beim Auspumpen der Luft genau wie im vorigen Versuche. So lange die Exantlation noch nicht 26 Zoll englisch betrug, so entstand nicht das geringste Bläschen; erst bei ungefähr 26 $\frac{1}{2}$ Zoll engl. trat die Bildung eines leeren Raumes ein, weil das unter dem (diefsmal weniger betragenden) Blute in dem Glascylinder befindliche Quecksilber die Höhe von ungefähr 2$\frac{1}{2}$ Zoll besafs. Der leere Raum bildete sich theils über, theils unter dem gerinnenden, sowohl venösen als arteriellen Blute, ohne dafs sich aus dem Innern der Blutmasse Blasen erhoben, und er verschwand sogleich beim Zulassen von nur wenig Luft in die Glocke.

Aus dem mit Essig gemischten arteriellen Blute, wel-

ches sich ebenfalls über einer 9½ Zoll hohen Quecksilbersäule befand, stiegen dagegen schon, als das Auspumpen bis zu 20 engl. Zoll fortgesetzt war, viele kleine Blasen auf, und beim Auspumpen bis zu 25 Zoll betrug der Raum über dem Blute ⅓ von dem des Blutes. Beim Hinzulassen von Luft in die Glocke blieb eine geringe Menge Gas übrig, welches in wenigen Augenblicken fast völlig verschwand. Eben so verhielt sich das mit Essig gemischte venöse Blut; nur wurde hier die Gasentwicklung schon bei 23½ Zoll Exantlation bemerklich, und bei 25 Zoll kam der mit verdünntem Gase gefüllte Raum bereits dem des Blutes gleich; auch blieben beim Hinzulassen der Luft in die Glocke gröfsere Blasen übrig, wiewohl die Menge des angewandten venösen Blutes weniger betragen hatte als die des arteriellen.

Es geht hieraus hervor, dafs sowohl im arteriellen als im venösen Blute gebundene Kohlensäure vorhanden ist, welche beim venösen mehr als beim arteriellen betragen möchte. Demnach ist die schwach alkalische Natur des Blutes nicht sowohl von ätzendem, als vielmehr von kohlensaurem Alkali abzuleiten.

Das nicht mit Essig vermischte arterielle und venöse Blut wurde, wie im ersten Versuche, mit kohlensaurem Gase zusammengestellt. Nach 3 Wochen hatten 100 Maafs arterielles Blut 140, und 100 Maafs venöses Blut 111 Maafs kohlensaures Gas verschluckt. Diese Bestimmungen dürfen aber wegen der Dickflüssigkeit und dunkeln Farbe des Blutes, und wegen der kleinen Menge des angewandten venösen Blutes nur als ungefähre angesehen werden. Das mit Essig gemischte arterielle sowohl als das venöse Blut, über dem Quecksilber 3 Wochen sich selbst überlassen, hatte sich in eine feste schwarzbraune Masse verwandelt, ohne in Kuchen und Serum verwandelt zu seyn.

Bald nach Beendigung dieser, im vergangenen Win-

ter angestellten Versuche, kam uns die verdienstliche Arbeit von Ed. Ch. F. Stromeyer [1]) zu Gesicht, aus welcher wir mit Vergnügen ersahen, dafs er bei einem etwas abweichendem Verfahren ganz zu demselben Resultate gelangt ist, nämlich dafs das Blut keine freie, aber wohl gebundene Kohlensäure enthält.

Nach diesen gleichmäfsigen Ergebnissen scheint uns die Frage über den Kohlensäuregehalt des Blutes bestimmt entschieden. Vergleichen wir nun dieses Resultat mit den über das Athmen aufgestellten Theorien, und untersuchen wir, in wie weit sie mit demselben vereinbar sind.

Lavoisier [2]) nahm an, das Blut schwitze, ohne in unmittelbare Berührung mit der eingeathmeten Luft zu kommen, durch die Membranen der Lunge in die Bronchien eine hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Feuchtigkeit aus, welche durch den Sauerstoff der eingeathmeten Luft zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werde.

Da man nach dieser Theorie nicht veranlafst ist, freie Kohlensäure im Blute anzunehmen, so ist ihr das von uns erhaltene Resultat allerdings sehr günstig. Dennoch ist sie aus anderen Gründen sehr unwahrscheinlich. Denn eine solche Kohlenwasserstoff haltende Feuchtigkeit, die in die Lungenzellen ausgehaucht werden, und schon bei 38° verbrennen soll, ist bis jetzt nicht nachgewiesen; auch kann das Eindringen der Gase in feuchte thierische Gewebe, und also die unmittelbare Berührung zwischen Luft und Blut besonders nach den Versuchen von H. Davy nicht wohl bezweifelt werden.

H. Davy schlofs aus seinen Versuchen [3]), die Luft

1) Schweigg. Journ. für Chemie und Physik, Bd. LXIV S. 105.

2) *Mém. de l'acad. des Sc. p. l'année* 1790, *p.* 601; übersetzt in Scherer's Journal der Chemie, Bd. X S. 560.

3) Physiologisch chemische Untersuchungen üb. das Athmen. Lemgo 1814, S. 113.

dringe durch die feuchten Gefäfshäute der Lungen, und werde vom Serum aufgenommen; der Sauerstoff derselben bilde theils mit dem Kohlenstoff des Cruors Kohlensäure, theils bleibe er mit dem Cruor verbunden; das Blus stofse endlich alles oder das meiste aufgenommene Stickgas nebst der durch den eingeathmeten Sauerstoff erzeugten Kohlensäure und der bereits im venösen Blute enthaltenen wieder aus. Denn da er fand, dafs auch nach dem Einathmen von Wasserstoffgas etwas kohlensaures Gas ausgeathmet werde, wiewohl viel weniger, als nach dem Einathmen von Luft, so nahm er an, das nach den Lungen zurückkehrende Venenblut enthalte bereits etwas freie Kohlensäure.

Wäre die Davy'sche Ansicht richtig, so müfste sich im arteriellen Blute so viel Kohlensäure vorfinden, als dasselbe bei der Temperatur des thierischen Körpers in Berührung mit einem Gasgemenge, wie es die ausgeathmete Luft darbietet, aufzunehmen vermag; diese Menge könnte nicht unbedeutend seyn, da das kalte Blut mehr als sein Volum kohlensaures Gas verschluckt, und müfste sich bei dem von uns angestellten Versuche zu erkennen gegeben haben. Doch liefse sich hiergegen erwiedern, dafs von dem in die Lungen gelangenden Blute wegen der Schnelligkeit der Circulation immer nur der kleinste Theil Gelegenheit hat, mit der eingeathmeten Luft in Wechselwirkung zu treten; dafs also nur dieser sich mit Kohlensäure belade, welche aber dann im Verhältnifs zum ganzen Blut so wenig betrage, dafs sie sich wegen der Affinität der wäfsrigen Flüssigkeit zu derselben nicht mehr durch Aufhebung des äufseren Drucks entwickeln lasse. Eine wichtigere Einwendung läfst sich gegen den von Davy angenommenen Gehalt des venösen Blutes an freier Kohlensäure machen; denn auch das venöse Blut entwickelt im leeren Raume keine Kohlensäure, die sie nach dieser Theorie schon durch die blofse Berührung des Blutes mit Wasserstoffgas und andern Gasen aushauchen soll.

Hiernach ist die Davy'sche Ansicht mit unseren Erfahrungen nicht völlig vereinbar; sie wäre es eher, wenn man die Präexistenz von freier Kohlensäure im venösen Blute hinweggelassen, und alle beim Athmen erhaltene Kohlensäure aus der unmittelbaren Verbindung des eingeathmeten Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff des Blutes ableiten wollte. Auch scheint es nicht naturgemäfs, anzunehmen, das Blut absorbire zuerst sämmtliches Stickgas der Luft, und hauche dann sogleich den gröfsten Theil wieder aus, wofür sich kein Grund angeben läfst.

Lagrange nahm, gleich Davy, unmittelbare Berührung zwischen dem Blut und der durch die Gefäfshäute dringenden Luft an; aber nach ihm bildet der Sauerstoff der Luft nicht sogleich Kohlensäure, sondern er wird zuerst nur lose von dem Blute gebunden, gelangt mit diesem in die verschiedenen Theile des Körpers, bei deren Verrichtungen er vielleicht erst die innige Verbindung mit dem Kohlenstoff des Blutes zur Kohlensäure eingeht, welche dann, wenn das venöse Blut wieder in die Lungen gelangt, hier ausgestofsen, und durch eine neue Menge von Sauerstoff ersetzt wird.

So viel auch diese Theorie für sich hat, da sie die gleichmäfsige Vertheilung der thierischen Wärme und die Nothwendigkeit des arteriellen Blutes zur Unterhaltung der thierischen Verrichtungen am genügendsten erklärt, so unverträglich erscheint sie mit den hier vorgelegten Thatsachen. Denn da nach ihr das venöse Blut viele Kohlensäure enthält, welche es in den Lungen bei gewöhnlichem Luftdrucke blofs wegen der Berührung mit der eingeathmeten Luft ausstöfst, so müfste es dieselbe noch leichter bei aufgehobenem Luftdrucke entwickeln. Auch im arteriellen Blute müfste sich nach dieser Theorie noch etwas freie Kohlensäure nachweisen lassen, da eine mit Kohlensäure beladene Flüssigkeit in Berührung mit einer abgeschlossenen Menge von Luft blofs einen Theil der Kohlensäure ausstöfst. Selbst die Entwicklung

von Sauerstoffgas aus dem der Wirkung der Luftpumpe ausgesetzten arteriellen Blute hätte sich einigermafsen erwarten lassen, wofern der Sauerstoff darin eben so lose gebunden angenommen würde, wie in jeder andern der Luft ausgesetzten wäfsrigen Flüssigkeit. Da sich nun von allem dem nichts gezeigt hat, so ist die Richtigkeit der Theorie von Lagrange sehr zu bezweifeln.

Es sey uns daher erlaubt, Bruchstücke von einer Theorie vorzulegen, welche sich mit den bis jetzt bekannten Thatsachen am besten vereinigen läfst. Geht man von der Ansicht aus, dafs die meisten oder alle Bestandtheile der thierischen Secrete nicht erst durch die Secretionsorgane erzeugt werden, sondern schon gebildet im Blute vorhanden sind, so müssen sie in dieses entweder von der Nahrung her gelangen, oder durch Umwandlungen, welche dieselbe im Körper erleidet, erzeugt worden seyn. Diese Umwandlungen mögen zum Theil bei der Verdauung selbst und vielleicht noch bei anderen Gelegenheiten vor sich gehen; die wichtigsten finden jedoch höchst wahrscheinlich in den Lungen statt, bei der Berührung des Blutes mit der Luft. Die meisten organischen Flüssigkeiten, der Luft dargeboten, erzeugen unter Sauerstoffabsorption Essig- oder Milchsäure; diese Säurebildung wird durch höhere Temperatur sehr begünstigt, wofür die Essigbereitung und das Sauerwerden der Milch bekannte Belege abgeben. Wir finden im Blute und den meisten thierischen Secreten Essig- oder Milchsäure, theils frei, theils an Alkali gebunden. Da nun diese Säure gewifs in viel kleinerer Menge in der Nahrung vorhanden ist, als sie durch Schweifs und Urin beständig ausgeleert wird, so mufs sie sich im thierischen Körper selbst erzeugen, und wo eher, als in den Lungen, in welchen die Bedingungen zur Essigbildung, nämlich reichliche Berührung mit der Luft und höhere Temperatur so vollständig erfüllt sind?

Unsere oben erzählten Versuche hatten uns belehrt,

dafs das arterielle und venöse Blut zwar keine freie, aber wohl an Alkali gebundene Kohlensäure enthalten. Wäre die oben ausgesprochene Vermuthung, dafs sich beim Athmen Essigsäure erzeuge, gegründet, so müfste das venöse Blut mehr kohlensaures Alkali enthalten, als das arterielle; denn durch die erzeugte Essigsäure müfste ein Theil des kohlensauren Alkalis, unter Austreibung der Kohlensäure in essigsaures Alkali verwandelt werden. Der oben erzählte Versuch schien zwar ein dieser Ansicht günstiges Resultat gegeben zu haben; um uns aber bestimmter zu versichern, stellten wir noch folgenden an:

Mittelst des oben beschriebenen Apparats wurden aus einem gesunden Hunde 48 Grm. venöses und 152 Grm. arterielles Blut in zwei geräumige Medicinkolben gelassen. Wir fügten hierzu sogleich frisch gekochten concentrirten Essig, $\frac{1}{3}$ des Blutes betragend, verbanden jeden Kolben mittelst einer Schenkelröhre mit einer Barytwasser haltenden Flasche, aus welcher eine zweite Schenkelröhre in ein kleines ebenfalls Barytwasser haltendes, und durch Verschliefsen mit Papier vor der Luft verwahrtes Gläschen leitete. Die Kolben wurden erst auf dem Wasserbade erhitzt, dann ganz in demselben, so dafs blofs der oberste Theil ihres Halses sich aufserhalb befand. Der Inhalt wurde dick und blähte sich bedeutend auf, und die sich langsam entwickelnden Gasblasen fällten reichlich das Barytwasser. Nach 8stündiger Erhitzung im Wasserbade entwickelte die Masse kaum noch etwas Kohlensäure, daher wir den Versuch beendigten, und den kohlensauren Baryt schnell auf einem bedeckten Filter sammelten und wuschen. Der vom venösen Blut erhaltene kohlensaure Baryt betrug nach dem Glühen 0,264 Grm. und der vom arteriellen 0,566 Grm. Hieraus läfst sich berechnen, dafs 10000 Theile venöses Blut wenigstens 12,3 und 10000 Theile arterielles Blut wenigstens 8,3 gebundene Kohlensäure enthalten, und dafs in dem gegebenen Falle die Menge der Kohlensäure

venösen Blut sich zu der im arteriellen wie 3 zu 2
hält.

Dieser Versuch ist sonach der oben ausgesproche-
Vermuthung sehr günstig, indem durch die beim Ath-
n erzeugte Essigsäure $\frac{1}{3}$ des im venösen Blut enthal-
en Alkalis zersetzt worden zu seyn scheint. Jedoch
t eine gröfsere Anzahl, unter verschiedenen Umstän-
angestellter Versuche kann sie zur Gewifsheit erhe-
; die verschiedene Menge des angewandten venösen
arteriellen Blutes könnte, da Kolben von gleichem
halte angewandt waren, einigen Einflufs auf das Re-
tat gehabt haben.

Fassen wir endlich diese Betrachtungen über das
men in folgende Sätze zusammen:

1) Die in die Lungenzellen eingeathmete Luft dringt
die feuchten Gefäfshäute ein, und kömmt so mit dem
te in unmittelbare Berührung.

2) Da das Stickgas der Luft nicht bedeutend vom
te absorbirt wird, so reicht eine geringe Menge des-
ben hin, die Feuchtigkeit der Gefäfshäute zu impräg-
en, und der bei weitem gröfsere Theil bleibt in den
len zurück; da hingegen das Sauerstoffgas reichlich
n Blute aufgenommen wird, so strömt es aus den Lun-
zellen in dem Verhältnifs in die Gefäfshäute nach, als
diesen durch das Blut entzogen wird, und das in den
ngenzellen bleibende Gasgemenge mufs daher reicher
Stickgas und ärmer an Sauerstoffgas werden als die
ft.

3) Der vom Blute aufgenommene Sauerstoff tritt zum
eil direct an den Kohlenstoff und Wasserstoff dessel-
, und erzeugt Kohlensäure und Wasser, welche aus-
aucht werden; zum Theil vereinigt er sich unmittel-
mit den im Blute enthaltenen organischen Verbin-
gen. Durch beide Weisen wird das Mischungsver-
tnifs der im Blute enthaltenen organischen Verbindun-
geändert, womit eine Umwandlung derselben in nie-

drigere verbunden ist. Zu den niedrigeren Verbindungen, die sich hier bilden, gehört vorzüglich Essig- oder Milchsäure, welche einen Theil des im Blute enthaltenen kohlensauren Natrons zersetzt und dessen Kohlensäure in die Lungenzellen austreibt.

4) Das in den Lungen gebildete essigsaure Natron verliert durch verschiedene Secretionsapparate, besonders durch Nieren und Haut, seine Essigsäure, nimmt wieder Kohlensäure auf, die beim Durchgang der Blutmasse durch den Körper durch weitere Zersetzungen seiner organischen Bestandtheile entsteht, und gelangt wieder als kohlensaures Natron in die Lungen.

Nach dieser Theorie ist es leicht erklärlich, warum das venöse Blut beim aufgehobenen Luftdrucke keine Kohlensäure entwickelt, da man in demselben die Existenz freier Kohlensäure nicht anzunehmen genöthigt ist. Dafs aber auch das arterielle Blut dieses Verhalten zeigt, scheint schwieriger zu erklären; denn da nach dieser Theorie durch die eingeathmete Luft theils unmittelbar Kohlensäure erzeugt, theils auch die des kohlensauren Alkalis durch die erzeugte Essigsäure frei gemacht werden soll, so läfst sich bei dem, was über die Absorption der Gase durch wäfsrige Flüssigkeiten bekannt ist, nicht denken, dafs alle diese Kohlensäure in die Lungenzellen ausgehaucht werde, sondern ein Theil derselben wird vom Blute zurückgehalten in einem Verhältnisse, welches durch die Absorbirbarkeit der Kohlensäure vom Blute, durch die gegebene Temperatur und durch das Verhältnifs, nach welchem das Gasgemenge in den Lungenzellen zusammengesetzt ist, bestimmt wird. Uebrigens ist, wie wir schon früher bemerkten, wohl zu beachten, dafs von dem durch die Lungen strömenden Blute immer nur ein Theil Gelegenheit hat, auf die Luft einzuwirken; also nur dieser Theil wird mit etwas freier Kohlensäure beladen, und wenn er sich dann mit dem unverändert gebliebenen Blute mischt, welches einfach kohlensaures Al-

kali enthält, so wird die freie Kohlensäure von diesem gebunden, so dafs es sich zum Theil in doppelt kohlensaures Alkali verwandelt, aus dem sich dann die Kohlensäure unter der Luftpumpe nicht weiter entwickeln kann.

Die weitere Ausführung dieser Theorie, und die Hinwegräumung mancher Schwierigkeiten, welche sich auch bei ihr noch darbieten, bleibt weiteren Forschungen vorbehalten.

II. Aufsuchung des Harnstoffs im Blute nach der Exstirpation der Nieren.

Der bekannte Versuch von Prevost und Dumas [1]) ist von so grofsem Einflufs auf die Lehre von der Secretion, dafs es uns wichtig schien, denselben, der bestätigenden Versuche von Vauquelin und Ségalas [2]) ungeachtet, noch einmal vorzunehmen.

Am 14. Januar 1832, Morgens um 11 Uhr, nahmen wir an einem munteren Spitzhunde die Ausschneidung der rechten Niere vor. Nachdem die Haut und die Muskeln in der Lenden-Gegend durch einen Längsschnitt getrennt waren, wurde die Niere aus ihrer Kapsel hervorgezogen. Die blofsgelegten Blutgefäfse und der Harnleiter wurden unterbunden, und dann zwischen der Ligatur und Niere durchschnitten. Bei der Anlegung der Ligatur schrie das Thier stark. Die Wundränder wurden alsdann durch eine Naht vereint.

In den ersten Tagen nach der Operation erhielt das Thier blofs Milch mit Wasser, die es gern soff. Bis zum anderen Tage um 12 Uhr liefs der Hund weder Harn, noch gab er Excremente von sich. Gegen Abend erfolgte eine reichliche Ausleerung von Urin und Koth.

1) *Journal de Physique*, *Tom. XCV p.* 212; auch *Annales de Chimie et Physique*, *Vol. XXIII p.* 90.

2) Magendie, *Journal de Physiologie*, *Tom. II p.* 354.

Die Wunde eiterte bald, und die Heilung schritt so schnell vor, daſs die Vernarbung nach 14 Tagen erfolgte. Das Thier nahm Nahrungsmittel zu sich, entleerte Harn und Excremente, und befand sich so wohl wie vor der Operation.

Am 11. Februar, Morgens 11 Uhr, schritten wir zur Wegnahme der linken Niere. Die Wärme des Thieres betrug in der Mundhöhle 38 Grad des Thermometers von Celsius. Die durch einen Längsschnitt bloſsgelegte und aus der Kapsel hervorgezogene Niere erschien sehr blutreich und war um ein Drittheil gröſser als die früher ausgeschnittene rechte Niere. Dieſs war unstreitig die Folge ihrer gesteigerten Thätigkeit und des damit verbundenen lebhafteren Ernährungs - Processes. Nachmittags um 2 Uhr lag der Hund niedergeschlagen auf seinem Lager, er hatte die ihm vorgesetzte Milch, mit Wasser vermischt, nicht berührt. Die Bewegungen des Herzens waren beschleunigt, und seine Nase war trocken und warm. Die Wärme betrug in der Mundhöhle 38½ Grad. In der Nacht erbrach er eine Galle haltige Flüssigkeit, und gab einmal ein grüngelbes breiiges Excrement von sich. Das ihm vorgesetzte Getränk hatte er zum Theil zu sich genommen.

Am 12. Februar war das Thier sehr traurig, und erbrach mehrmals eine wäſsrige, mit schmutziggrauem Schleim vermischte Flüssigkeit. Einmal befanden sich darin zwei Glieder eines Bandwurms. Auch entleerte er einmal grüngelbe, dünnflüssige Excremente. Die Nase zeigte sich warm und feucht. Zuweilen soff er etwas Milch mit Wasser.

Das Erbrechen und Würgen dauerte bis zum 13. Morgens fort. Das Thier war sehr niedergeschlagen, matt, betäubt und wurde öfters von heftigem Schauder ergriffen. Die Wärme des Körpers sank, die Bewegungen des Herzens wurden langsamer und schwächer, das Athmen ward ungleich, und so verschied das Thier gegen 10 Uhr Morgens.

Bei der Leichenöffnung zeigte sich das Bauchfell ent-
t und es enthielt eine eiterartige Flüssigkeit. Die
se des Magens und Darmkanals waren mit Blut stark
t. Die Schleimhaut des Magens erschien entzündet.
agen fand sich eine schleimige, durch Galle gefärbte
igkeit. Die Leber war sehr blutreich, der Masse
vergrößsert, zugleich sehr mürb und brüchig. Die
nblase war strotzend mit einer dunkelgrünen Galle
t. Im Darmkanal zeigte sich eine dünne, mit Schleim
Galle vermischte Flüssigkeit. Die rechte Herzhälfte,
ders der Vorhof und die Hohladern, enthielten
rzrothes geronnenes Blut. Die Lungen und die
boten nichts Abweichendes dar. In den Hirnkam-
befand sich mehr Flüssigkeit als gewöhnlich. Das
und die verschiedenen Flüssigkeiten wurden aufge-
, um zu untersuchen, ob sich Harnstoff in ihnen

Wir unterwarfen der Untersuchung auf Gehalt an
stoff: 1) die ausgebrochene Flüssigkeit; 2) das nach
Tode aus den gröfseren Gefäfsen gesammelte Blut,
es gegen 2 Unzen betrug; 3) die Galle; 4) den
des Dünndarms; 5) den vom operirten Thiere aus-
ten Koth.

Alle diese Materien wurden auf dem Wasserbade
rockne gebracht und mit heifsem Wasser ausgezo-
Das Filtrat wurde durch Bleiessig gefällt, und wie-
filtrirt. Die so erhaltenen Flüssigkeiten befreiten
heils durch kohlensaures Ammoniak, theils durch Hy-
ionsäure vom Bleigehalt.

Die Fällung durch kohlensaures Ammoniak wandten
bei der ausgebrochenen Flüssigkeit, dem Blute und
Galle an. Die hierauf filtrirte und zur Trockne ab-
pfte Flüssigkeit wurde mit absolutem Weingeist aus-

gezogen, der Rückstand, welchen die weingeistige Lösung beim Abdampfen liefs, wurde in wenig Wasser gelöst, und zu dieser, durch Filtriren von einigen Flocken befreiten wäfsrigen Lösung wurde in einer kleinen mit Eis umgebenen Glasröhre concentrirte Salpetersäure sehr langsam in einzelnen Tropfen gefügt, so dafs keine merkliche Erhitzung eintreten konnte.

Die Flüssigkeiten vom Inhalte des Dünndarmes und vom Kothe wurde durch Hydrothionsäure vom Blei befreit, dann nach dem Filtriren und Abdampfen auf dieselbe Weise mit absolutem Weingeist, Wasser und Salpetersäure behandelt.

Hiebei erhielten wir folgende Ergebnisse: Die vom *Blut* erhaltene Flüssigkeit gab mit einigen Tropfen Salpetersäure einen starken, gelbweifsen, krystallinischen Niederschlag, welcher nach 24 Stunden dem Volume nach die Hälfte des Gemisches betrug. Er wurde zur genaueren Prüfung auf einem kleinen Filter gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, ausgeprefst und getrocknet. Ein Theil desselben, in einem Platinlöffel erhitzt, liefs eine kohlige Spur, die bald ohne merklichen Rückstand verschwand; ein anderer Theil, mit wäfsrigem Kali gelinde erwärmt, zeigte durchaus keine Entwicklung von Ammoniak. Der dritte gröfsere Theil des Niederschlags wurde mit Wasser und kohlensaurem Baryt erhitzt, worauf das Gemisch mit einer überwiegenden Menge von absolutem Weingeist zersetzt und filtrirt wurde. Das Filtrat, welches sich nicht mit Schwefelsäure trübte, gab beim freiwilligen Verdunsten sehr lange farblose Nadeln von Harnstoff, dessen Menge wohl nur ein Paar Milligramm betrug, und der sich als solcher durch seine Löslichkeit in Wasser und Weingeist, durch seine Verflüchtigung in der Hitze, und durch seine Fällbarkeit mittelst Salpetersäure, Kleesäure und Weinsäure zu erkennen gab.

Die vom *Ausgebrochenen* erhaltene Flüssigkeit gab, mit Salpetersäure, zwar einen im Aeufsern dem salpeter-

sauren Harnstoff ähnlichen Niederschlag, jedoch in zu geringer Menge, als dafs seine Natur mit Sicherheit hätte bestimmt werden können.

Bei der Flüssigkeit von der *Galle* zeigte sich nur eine Spur eines bräunlichen, flockigen Niederschlags, der durchaus nicht dem salpetersauren Harnstoff glich; und die vom *Inhalte des Dünndarms* und vom *Kothe* erhaltenen Flüssigkeiten, welche braun gefärbt waren, lieferten mit Salpetersäure gar keinen Niederschlag.

Diesen Versuchen zufolge ist die Gegenwart des Harnstoffs im untersuchten Blut bestimmt erwiesen, und im Ausgebrochenen wahrscheinlich; wogegen sich derselbe weder in der Galle, noch im Inhalte des Dünndarms und im Kothe nachweisen liefs. Dafs wir viel weniger Harnstoff aus dem Blute erhielten, als Prevost und Dumas, ist theils daraus erklärlich, dafs sich bei der Kleinheit des Hundes nach dessen Tod nur eine geringe Menge Blut aus seinen gröfseren Gefäfsen sammeln liefs; theils daraus, dafs der Hund schon am zweiten Tage nach der Operation starb [1]). Aber eben dieser Umstand, dafs sich schon nach einer so kurzen Unterbrechung der Harnsecretion im Blute Harnstoff nachweisen liefs, scheint uns für die Theorie nicht ohne Wichtigkeit.

1) Vauquelin und Ségalas fanden keinen Harnstoff im Blute eines Hundes, der 48 Stunden nach der Exstirpation starb, aber wohl bei einem andern, der diese Operation 60 Stunden überlebte; sie leiten diese verschiedenen Erfolge davon ab, dafs sie im ersten Versuche die Flüssigkeiten in der Wärme abdampften, in letzterem im luftleeren Raum mit Schwefelsäure. Da jedoch der Harnstoff beim warmen Abdampfen seiner wäfsrigen Lösungen nicht so leicht zersetzt wird, wie man oft annimmt, daher er auch uns nicht entging, wiewohl wir uns immer des Wasserbades zum Abdampfen bedient hatten, so ist es wahrscheinlicher, dafs bei jenem Hunde, der in 48 Stunden starb, sich der Harnstoff im Blute noch nicht in hinreichender Menge angehäuft hatte, um erkannt werden zu können.

III. Vergebliche Versuche, im gesunden Blute Harnstoff und Milchzucker zu entdecken.

Der durch No. II bestätigte Versuch von Prevost und Dumas ist der Hypothese, dafs die Secretions-Apparate nicht sowohl neue organische Verbindungen aus den Bestandtheilen des Blutes erzeugen, als vielmehr die bereits vorhandenen in verschiedenen Verhältnissen ausleeren, in hohem Maafse günstig. Immer aber kann man jenen Versuch auch nach der früher vorgezogenen Hypothese erklären, wenn man die unwahrscheinliche Annahme zuläfst, dafs nach der Entfernung der Nieren die übrigen Secretions-Organe für sie vicariiren, und gleich ihnen aus dem Blute Harnstoff erzeugen, von welchem ein Theil wieder durch Resorption in die Blutmasse gelange. Erst dann, wenn es gelingt, den Harnstoff und die meisten übrigen Stoffe, die man für Producte der Secretion zu halten pflegt, gebildet im gesunden Blute nachzuweisen, läfst sich die oben erwähnte Hypothese als sicher erwiesen ansehen; doch mufs andererseits zugegeben werden, dafs das Nichtauffinden einiger dieser Stoffe noch keineswegs ihre Unrichtigkeit beweist, da vielleicht manche, wohin, nach den Versuchen von Vauquelin und Ségalas, auch der Harnstoff gehören mag, aus dem Blute, welches in den Secretions-Apparat gelangt, so schnell und vollständig ausgeschieden werden, dafs es um so weniger möglich wird, den in der grofsen Blutmasse gebliebenen geringen Rückhalt derselben zu entdecken, als die Scheidung der organischen Materien von einander nicht so scharf möglich ist, wie die der unorganischen. Da jedoch schon viele Stoffe in dem Blute gefunden worden sind, die man zum Theil als Product der Secretion zu betrachten pflegte, z. B. verschiedene Salze, Osmazom, speichelstoffartige Materie, Käsestoff, Gallenfett, Talg, Oel und Oelsäure [1]), so durfte man

1) L. Gmelin, Handbuch der theoretisch. Chemie, Bd. II S. 1073 und 1386.

offen, dafs sich auch andere wichtige, in den Secreten orkommende Stoffe im Blute würden auffinden lassen. dieser Hoffnung stellten wir folgende, die Nachweiung des Harnstoffs und des Milchzuckers im gesunden lute bezweckende Versuche an.

Zuerst suchten wir vorläufig auszumitteln, ob sich ırch die von uns ausgedachte Verfahrungsweise kleine engen dieser Stoffe, die zuvor dem Blute beigefügt orden waren, mit Bestimmtheit wieder würden auffinn lassen. Zu diesem Ende dampften wir ein Gemisch s 50 Grm. Kuhblut und 0,2 Grm. Harnstoff zur Trockne , und behandelten den Rückstand nach der unter No. II geführten Weise mit Bleiessig und Hydrothionsäure. e zuletzt erhaltene wäfsrige Lösung, welche farblos ar, gab mit Salpetersäure einen beträchtlichen krystalischen, und mit Kleesäure einen gleich starken feinrnigen Niederschlag, welcher als salpetersaurer und eesaurer Harnstoff nicht wohl verkannt werden konnte. lbst als wir ein nach denselben Verhältnissen aus Blut d Harnsstoff gebildetes Gemisch blofs zur Trockne abmpften, den zerriebenen Rückstand mit kochendem Wasr auszogen, das Filtrat nach dem Abdampfen zur Trockne Weingeist aufnahmen, das weingeistige Filtrat zur ockne brachten, den Rückstand wieder in wenig Wasr lösten und filtrirten, erhielten wir mit Salpetersäure wohl als mit Kleesäure gleich starke, charakteristische ederschläge.

Andererseits dampften wir ein Gemisch aus 50 Grm. hblut und 0,5 Grm. Milchzucker zur Trockne ab, eröpften die zerriebene Masse mit heifsem Wasser, fälln die etwas trübe Flüssigkeit durch Bleiessig, entfernn aus dem Filtrate das Blei durch Hydrothionsäure, mpften das Filtrat zur Trockne ab, und befreiten den ickstand durch absoluten Weingeist von allen darin lichen Theilen; hier blieb eine beträchtliche Menge n Milchzucker in Gestalt eines weifsen körnigen Pul-

vers zurück. Jedoch bemerkten wir, dafs, wenn man die zur Trockne abgedampfte Masse der Luft so lange ausgesetzt hatte, dafs sie wegen ihres Gehaltes an essigsaurem Salze feucht geworden war, dann mit Weingeist von 36° R. eine vollständige Lösung, ohne alle Abscheidung von Milchzucker, erhalten wurde, zum Beweise, dafs der Milckzucker vermittelst der übrigen im Rückstande enthaltenen Materie im wasserhaltenden Weingeiste gelöst wird.

Nachdem wir uns somit überzeugt hatten, dafs sich im Blute $\frac{2}{300}$ Harnstoff und $\frac{1}{100}$ Milchzucker schon bei kleinen Mengen des Gemisches mit gröfster Sicherheit auffinden lassen, hofften wir, bei Anwendung von gröfseren Mengen von Blut, diese Stoffe darin zu finden, auch wenn sie in kleinerem Verhältnisse vorhanden wären, und schritten zu folgendem Versuch.

Wir dampften 10 Pfund ganz frisches Blut von einer milchenden Kuh auf mehreren Wasserbädern so lange ab, bis unter häufigem Umrühren ein völlig trocknes, grobes Pulver erhalten worden, zogen dasselbe einigemal mit warmem Wasser aus, dampften die durch Leinen colirte Flüssigkeit zur Trockne ab, nahmen den Rückstand wieder in Wasser auf, fällten die von etwas unauflöslich gewordener Materie abgegossene Flüssigkeit durch Bleiessig, fällten das davon erhaltene Filtrat durch kohlensaures Ammoniak, dampften das Filtrat zur Trockne ab, zogen den Rückstand mit absolutem Weingeist aus, dampften die weingeistige Lösung wieder ab, und zogen den erhaltenen Rückstand wiederum mit absolutem Weingeist aus.

Die weingeistige Lösung liefs beim Abdampfen blofs eine Verbindung einer fettigen Säure mit Natron; in der Auflösung des Rückstandes in wenig Wasser erzeugten daher Salpetersäure und Kleesäure keine Niederschläge von Harnstoff, sondern sie schieden blofs diese fettige Säure (Oelsäure?) ab.

Die von den obigen zwei Ausziehungen mit Wein-
ist ungelöst gebliebenen Rückstände, welche den Milch-
icker hätten enthalten müssen, hielten vorzüglich Koch-
lz und essigsaures Natron. Ihre vereinigte Lösung in
Vasser wurde nur in einem solchen Verhältnisse mit
Veingeist versetzt, dafs dadurch der etwa vorhandene
ilchzucker nicht gefällt werden konnte. Darauf fügten
ir verdünnte Schwefelsäure hinzu, und dampften die
m gefällten schwefelsauren Natron abgegossene Flüs-
keit langsam ab; da der Rückstand noch Natronsalz
elt, so mufste diese Behandlung mit Wasser, Wein-
ist und Schwefelsäure nochmals wiederholt werden, und
noch einmal; hierauf wurde die überschüssig zugefügte
hwefelsäure durch Barytwasser, und dessen Ueberschufs
irch kohlensaures Ammoniak entfernt und das Filtrat
r Trockne abgedampft. Hier blieb nun sehr wenig
cht krystallisirende, thierische Materie, in Weingeist
d Wasser löslich, mit Salpetersäure keine Milchzuk-
rsäure liefernd.

Demnach enthält entweder das Kuhblut weder Harn-
off noch Milchzucker, oder wenigstens nur in so klei-
r Menge, dafs diese Stoffe bei dem angewandten Ver-
hren von der grofsen Masse der übrigen Stoffe einge-
llt blieben.

X. *Ueber die saure Beschaffenheit des venösen Menschenbluts und über den Unterschied zwischen arteriellem und venösem Blute; von R. Hermann.*

---

chon seit drei Jahren habe ich bekannt gemacht, dafs
s venöse Blut gesunder Menschen freie Säure enthalte.
itdem hat man aber dieser Angabe von allen Seiten
idersprochen. Ermüdet durch eine so zahlreiche Oppo-

sition, würde ich den Gegenstand vielleicht für immer haben auf sich beruhen lassen, wenn nicht der berühmte Dr. Stevens nach Moskau gekommen wäre, und den Wunsch ausgesprochen hätte, sich durch den Augenschein von der Richtigkeit meiner Angaben zu überzeugen. Nicht allein er, sondern mehrere der ausgezeichnetsten Gelehrten und Aerzte Moskau's wohnten den deshalb angestellten Versuchen bei. Ich erlaube mir nachstehend einen Auszug aus dem dabei geführten Journale zu geben, und einige Beobachtungen des Hrn. Dr. Stevens, die zwar schon anderwärts publicirt worden sind, aber mit meinen Erfahrungen in einigem Zusammenhange stehen, beizufügen.

Den 3. September 1833. Gegenwärtig: Hr. Dr. Stevens; Sr. Excellenz Fischer von Waldheim, Vice-Präsident der Kaiserl. medico-chirurgischen Academie etc.; Hr. Dr. Markus, Leibarzt Sr. Maj. des Kaisers; Hr. Dr. Wyllie, Leibarzt Sr. Kaiserl. Hoheit des Grofsfürsten Michael; Hr. Dr. Jähnichen; Hermann.

Erster Versuch. Als Prämisse wurde die Reaction einer Flüssigkeit geprüft, die aus Wasser, Bicarbonat von Natron und freier Kohlensäure bestand.

Man fand einstimmig, dafs neutrale Lackmustinktur durch sie geröthet wurde.

Zweiter Versuch. Man fing das aus der Arm-Vene eines 31jährigen gesunden Russen strömende Blut in einem weifsen Glascylinder auf, vermischte es darin mit neutraler Lackmustinktur, verstopfte das Glas und liefs das Blut gerinnen. Nachdem sich das Serum vom Blutkuchen getrennt hatte, fand man einstimmig, dafs ersteres rein roth gefärbt erschien.

Den 5. September. Gegenwärtig: Hr. Dr. Stevens; Hr. Dr. Markus; Hr. Dr. Wyllie; Hr. Dr. Jähnichen; Hermann.

Zur Untersuchung wurde neues Blut angewendet,

welches den Tag vorher aus der Arm-Vene eines gesunden 34jährigen Deutschen gezogen worden war.

Nachdem man sich einstimmig darüber ausgesprochen hatte, dafs das Serum als eine Flüssigkeit zu betrachten sey, die neben doppelt-kohlensaurem Natron noch freie Kohlensäure enthalte, ging man zur Untersuchung des Blutkuchens über.

Dritter Versuch. Man nahm drei Glascylinder aus weifsem Glase, brachte in zwei derselben Blutkuchen, mischte in dem dritten neutrale Lackmustinktur mit destillirtem Wasser, übergofs den Blutkuchen in dem einen Glase mit der Hälfte der blauen Mischung und den im andern Glase mit destillirtem Wasser. Man fand einstimmig, dafs die Lackmustinktur vom Blutkuchen geröthet worden war, und mit ihrer daneben gehaltenen ursprünglichen Nüance den auffallendsten Contrast bildete, und zwar noch ehe das destillirte Wasser eine solche Menge Blutroth gelöst hatte, dafs man die Röthung der Tinktur der Farbe des Blutroths hätte zuschreiben können.

Vierter Versuch. Man nahm Blutkuchen, zerrieb ihn mit destillirtem Wasser, kochte das Gemenge, filtrirte die die Salze des Blutkuchens enthaltende Flüssigkeit und concentrirte sie durch Verdampfen. Der Rest wurde mit Reactionspapier geprüft.

Kurkumapapier wurde nicht verändert.

Ueber die Reaction des Lackmuspapiers waren die Meinungen sehr getheilt.

Hr. Dr. Stevens war der Meinung, dafs es gebläut würde.

Hermann fand dagegen, dafs Röthung stattgefunden habe.

Die HH. Dr. Wyllie, Dr. Markus und Dr. Jähnichen fanden die Reaction nicht entscheidend genug, um ein Urtheil darüber fällen zu können.

Man schlug vor, die Reaction der Salze des Blut-

kuchens gegen Lackmustinktur zu versuchen. Man mischte 30 Tropfen concentrirter neutraler Tinktur mit 2 Unzen destillirten Wassers, vertheilte die Mischung in zwei Gläser und setzte zu der Flüssigkeit des einen Glases die Lösung der Salze des Blutkuchens.

Man fand jetzt einstimmig, dafs auffallende *Röthung* der Tinktur stattgefunden habe, und überzeugte sich, dafs die Empfindlichkeit des Reactionspapiers der der Lösungen des Lackmuspigments nachstehe.

Den 6. September. Gegenwärtig: Sr Excellenz Fischer von Waldheim; Hr. Dr. Markus; Hr. Dr. Jähnichen; Hr. Dr. Anke; Hermann.

Man wandte das frisch aus der Arm-Vene eines gesunden 36jährigen Russen strömende Blut an.

Fünfter Versuch. 720 Gran desselben wurden in einem pneumatischen Apparate durch eine kochende Lösung von salzsaurem Kalk bis zu einer Temperatur von 80° R. erhitzt und das dabei entwickelte Gas über Quecksilber aufgefangen. — Aetzlauge absorbirte davon $\frac{1}{6}$ russ. Kubikzoll Kohlensäure.

Sechster Versuch. 566 Gran Blut desselben Mannes wurden mit kohlensaurem Baryt gemischt und wie im vorstehenden Versuche behandelt. Es entwickelte $\frac{3}{8}$ russ. Kubikzoll Kohlensäure; mithin über noch ein Mal so viel, als ohne Zusatz von kohlensaurem Baryt.

Siebenter Versuch. Gegenwärtig: Hr. Dr. Stevens; Hr. Dr. Markus; Hr. Dr. Jähnichen; Hermann.

Man liefs frisches venöses Blut, was mithin noch seinen ganzen Gehalt an Serum enthielt, bei einer Temperatur von 80° R. gerinnen, und kochte die geronnene Masse mit Wasser aus. Die Flüssigkeit wurde verdampft. Das concentrirte Residuum reagirte gegen Lackmustinktur *schwach sauer* und gegen rothes Lackmuspapier *alkalisch.*

Diese sonderbare Erscheinung einer ganz entgegengesetzten Reaction einer Flüssigkeit gegen Lackmuspa-

pier und Lackmustinktur veranlafste mich, ihrem Grunde nachzuspüren. Ich fand, dafs die Salze, die destillirtes Wasser dem geronnenen Blute entzieht, viel phosphorsaures Natron enthielten. Eben so fand ich, dafs man die erwähnte paradoxe Erscheinung hervorbringen könne, wenn man zu phosphorsaurem Natron etwas Essigsäure zumischt, und damit Reactionen gegen Lackmuspapier und -Tinktur anstellt. Das phosphorsaure Natron aus gleichen Atomen Säure und Basis reagirt nämlich, wie bekannt, alkalisch. Man kann diesem Salze ziemlich viel freie Säure zusetzen, ehe die alkalische Reaction gegen Lackmuspapier verschwindet. Hört man aber mit dem Zusetzen von Säure auf, ehe Neutralität eintritt, so erhält man eine Flüssigkeit, die rothes Lackmuspapier blau färbt, neutrale Lackmustinktur aber sehr merklich röthet.

Da nun neutrale Lackmustinktur durch das einfach phosphorsaure Natron nicht geröthet, sondern gebläut wird; da ein Zusatz von freier Säure nöthig ist, um eine saure Reaction auf die Tinktur auszuüben; da ferner die Salze, die man aus dem Blutkuchen sowohl, als aus dem geronnenen, noch seine ganze Quantität Serum enthaltenden venösen Blute auszieht, gegen Lackmustinktur sauer reagiren; da ferner das Blut beim Kochen aus kohlensaurem Baryt mehr Kohlensäure entwickelte, als es ohne Zusatz von kohlensaurem Baryt entwickelt haben würde, so mufs das venöse Blut eine freie Säure enthalten, die nicht blofs Kohlensäure ist. — Durch frühere Versuche habe ich schon dargethan, dafs es Essigsäure seyn müsse. — Die, welche die Reaction des Bluts mit Lackmuspapier prüften, hatten also vollkommen Recht, wenn sie behaupten, dafs es dasselbe bläue. Aber ihre Folgerung, dafs das venöse Blut deshalb freies Alkali enthalte, war irrig, da im Gegentheil freie Kohlensäure und freie Essigsäure darin vorkommen.

Das Serum des venösen Bluts betreffend.

Mischt man Serum frischen venösen Bluts gesunder Menschen mit Lackmustinktur, so wird letztere schwach geröthet.

Untersucht man das Serum mit rothem Lackmuspapier, so erhält man stets eine alkalische Reaction.

Erhitzt man das Serum in einem pneumatischen Apparate bis zu 80° R., so entwickelt es Kohlensäure.

Die schwach saure Reaction des Serums gesunder Menschen gegen Lackmustinktur wird daher durch Kohlensäure bewirkt. Nach ihrer Verjagung durch Kochen reagirt das Serum, durch seinen Gehalt an kohlensaurem und phosphorsaurem Natron, auch gegen Lackmustinktur alkalisch.

Beim Eintrocknen des Serums scheint übrigens das kohlensaure Natron durch das Eiweifs zersetzt zu werden und mit ihm Natron-Albuminat zu bilden; denn kocht man eingetrocknetes Serum mit Wasser aus, und verdampft die dadurch erhaltene Lösung, so erhält man einen Rückstand, in dem ich durch stärkere Säuren niemals, selbst nicht die geringste Spur von Kohlensäure-Entwicklung hervorbringen konnte.

Aus den beschriebenen Versuchen und anderen bekannten Erfahrungen geht hervor, dafs beim Gerinnen des venösen Bluts folgende Erscheinungen stattfinden.

Der Faserstoff des Bluts vermindert in der Ruhe sein Volumen; er zieht sich zusammen und umschliefst dabei die Blutkügelchen. Dadurch bildet sich der Blutkuchen, der zugleich die ganze, im venösen Blute enthaltene Menge freier Essigsäure, wahrscheinlich an den Faserstoff gebunden, aufnimmt. — Der übrige Raum, den das Blut ursprünglich einnahm, wird nun durch das Serum erfüllt, was vorzugsweise die im Blute vorkommende freie Kohlensäure enthält.

Aus den Erscheinungen beim Gerinnen des Bluts geht noch aufserdem hervor, dafs die Essigsäure durch ihre

Verbindung mit thierischer Substanz ihre Affinität zum Natron so weit vermindert habe, um neben doppelt-kohlensaurem Natron bestehen zu können.

Diese modificirte Affinität scheint durch die Gegenwart freier Kohlensäure im Gleichgewichte gehalten zu werden; nach Entfernung der Kohlensäure durch Verdampfung aus dem Serum mag aber Reaction des Bicarbonats von Natron auf die Verbindung der Essigsäure mit thierischer Substanz eintreten, mit Bildung von essigsaurem Natron und neuer Kohlensäure-Entwicklung.

Diese besondere Statik spielt vielleicht beim Athmungsprocesse und der Umbildung des venösen Bluts in arterielles eine wesentliche Rolle.

Zur klareren Einsicht in die Phänomene des letzteren Processes mufs ich einige Beobachtungen des Hrn. Dr. Stevens mittheilen, die ich übrigens vollkommen bestätigen kann.

Hr. Dr. Stevens fand:

1) Der Farbstoff des Bluts ist primitiv dunkel, fast schwarz. — Man erhält ihn in diesem Zustande, wenn man den Blutkuchen arteriellen Bluts mit destillirtem Wasser digerirt und dadurch seinen Salzgehalt auszieht.
2) Der primitiv dunkele Farbstoff des Bluts nimmt augenblicklich die hellrothe Farbe des arteriellen Bluts an, wenn man ihn mit Neutral-Salzen oder ihren Lösungen in Berührung setzt.
3) Der durch Salz geröthete Farbstoff wird wieder dunkel, wenn man ihn mit Säuren, selbst mit Kohlensäure, in Berührung bringt.
4) Das venöse Blut enthält freie Kohlensäure, die man ihm nicht allein durch Wechselwirkung mit atmosphärischer Luft, sondern selbst durch Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur entziehen kann.

Aus diesen Erfahrungen ergiebt sich der Unterschied zwischen arteriellem und venösem Blut.

Schon bei den ersten Versuchen, die ich vor drei Jahren mit dem Blute anstellte, beobachtete ich, dafs die dunkele Farbe des venösen Bluts durch kohlensaures Natron, Baryt oder Kalk in die hochrothe des arteriellen umgewandelt wurde. Ich sprach daher in einem Aufsatze, den man in dem *Bulletin de la société imperiale des naturalistes de Moscou*, *Tom. V p.* 351, finden kann, die Ansicht aus, dafs das arterielle Blut von dem venösen durch einen chemischen Gegensatz, durch saure Beschaffenheit des letzteren und alkalische des ersteren bewirkt zu werden scheine.

Diese Vermuthung findet sich durch die Erfahrungen des Hrn. Dr. Stevens vollkommen bestätigt. Nach ihm wird nämlich das arterielle Blut durch jede Säure, namentlich auch durch Kohlensäure und Essigsäure, dunkel gefärbt. — Da nun das venöse Blut diese Säuren enthält, so mufs es dunkel seyn; da aber das arterielle hell ist, so kann es keine Säuren mehr enthalten, indem es sonst dunkel seyn müfste. — In den Lungen verliert also das venöse Blut seine freie Kohlensäure und seine freie Essigsäure. Erstere durch Exhalation, letztere durch Decomposition vermittelst des Sauerstoffs der eingeathmeten Atmosphäre. — Der letztere Procefs ist übrigens sehr klar, da Essigsäure, mit viel Wasser verdünnt und mit organischem Stoff verbunden, bei einer Temperatur von fast 30° R. in Berührung mit viel Sauerstoffgas, augenblicklich in Kohlensäure, Wasser und Schleim zersetzt wird, wie diefs die Schützenbach'schen Essigbilder darthun.

Durch Exhalation und Decomposition der Kohlensäure und Essigsäure in den Lungen wird also das venöse Blut neutral; es bekommt dabei seine hellrothe Farbe wieder und wird zu arteriellem. Bei dem Kreislaufe des letzteren durch den Organismus nimmt es aus den Secretions-Apparaten wieder freie Kohlensäure und freie Essigsäure auf, wird dadurch dunkel, gelangt wieder in die

ıngen und wird dort wieder durch Entfernung der Säu-
n hell und arteriell.

Die rothe Färbung des Bluts *außerhalb* des Kör-
rs, durch Einwirkung der atmosphärischen Luft, scheint
ɔrigens bloſs durch Entweichung der Kohlensäure und
rauf erfolgende Einwirkung des doppelt-kohlensauren
atrons auf die Verbindung der Essigsäure mit thieri-
hem Stoffe erzeugt zu werden. Das Resultat bleibt da-
i dasselbe. Der Blutkuchen verliert auf den der Ein-
irkung des Serums ausgesetzten Stellen seine freie Essig-
ure, und bekommt dort, durch die im Serum enthalte-
n Neutral-Salze, die hochrothe Farbe des arteriellen
luts [1]).

[1]) In Bezug auf die vom Hrn. Verfasser beobachtete Reaction der mit Essigsäure neutralirten Auflösung des phosphorsauren Natrons gegen Lackmuspapier und Lackmustinktur erlauben wir uns hier eine frühere analoge Erfahrung des Hrn. Prof. Mitscherlich in Erinnerung zu bringen.

Wenn, heiſst es in dessen Abhandlung über die phosphorsauren und arseniksauren Salze (*Ann. de chimie et de physique, T. XIX p.* 362), arseniksaures oder phosphorsaures Natron aus einer Lösung anschieſst, welche (mit Arsenik- oder Phosphorsäure versetzt) noch eine alkalische Reaction zeigt, so ist die Flüssigkeit, nach der Krystallisation merklich sauer; ist dagegen Kali die Basis des krystallisirenden Salzes, so zeigt die Flüssigkeit eine starke alkalische Reaction. Im ersten Fall ist das Krystallisirte ein Neutralsalz, im letzteren ein saures Salz. Lackmuspapier mit einer Lösung von doppelt-phosphorsaurem oder doppelt-arseniksaurem Kali benäſst, wird roth; getrocknet, wird es aber blau, denn das Salz nimmt beim Krystallisiren wieder die Säure auf, welche das Lackmuspapier röthete. *P.*

LXI. *Neue Chlor- und Bromkohlenwasserstoffe; von Hrn. Aug. Laurent.*

Bei Einwirkung auf das Naphthalin verbindet sich das Chlor mit einem Theil desselben, ohne es zu zersetzen, und mit einem andern, nachdem es ihm Wasserstoff entzogen hat. Die erste Verbindung, welche krystallisirt, ist ein Chlornaphthalin, zusammengesetzt nach der Formel $C^{10}H^{4}+Cl^{2}$. Die zweite Verbindung ist ölig: ihre Zusammensetzung ist ungewifs, weil sie, wegen der verschiedenen anderen zugleich entstehenden Verbindungen in jedem Augenblick der Bildung schwankt; man kann indefs für sie die Formel $C^{10}H^{3}+Cl$ aufstellen. — Destillirt man das Chlornaphthalin, so erhält man einen neuen festen krystallisirten Körper *A*, dessen Formel nach einer Analyse ist: $C^{10}H^{3}+Cl$; diefs ist Chlornaphthalin, weniger ein Atom Chlorwasserstoffsäure, die während der Destillation entweicht. — Behandelt man das Chlornaphthalin mit Kali, so entzieht dieses ihm 1 At. Chlorwasserstoffsäure. Man müfste also wieder das neue Chlorür *A* erhalten; allein man bekommt eine Verbindung *B*, die andere Eigenschaften als die frühere besitzt, und folglich mit ihr isomerisch ist. Läfst man in der Kälte Chlor auf das Chlorür *A* wirken, so erhält man eine neue krystallisirte Verbindung *C*, welche zur Formel hat: $C^{10}H^{3}+Cl^{5}$; diefs ist das Chlorür *A* plus 4 At. Chlor. — Läfst man Chlor nicht in der Kälte, sondern in der Wärme auf *A* oder auf *C* einwirken, so erhält man einen neuen soliden krystallisirten Körper *D*, dessen Analyse die Formel gab: $C^{10}H^{2}+Cl^{2}$, und sich als Chlorwasserstoffsäure und Kohle betrachten läfst. — Läfst man Brom auf Naphthalin einwirken, so entweicht Bromwasserstoffsäure, und man erhält nur einen einzigen krystallisirten Körper, welcher zur Formel hat: $C^{10}H^{3}+Br$; dieser ist dem Chlorür *A* analog. — Giefst man einige Tropfen Brom auf das Chlorür *A*, so löst sich dieses allmälig und gesteht zu einer weifsen krystallinischen Masse, dessen Formel ist: $C^{10}H^{3}+Ch+Br^{2}$. Brom, Chlor und Wasserstoff finden sich hier in den nöthigen Verhältnissen, um Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu bilden. Diefs ist die erste organische Verbindung, welche Brom und Chlor zugleich enthält. (*Institut*, *No.* 37 *p.* 30.)

1834. ANNALEN №. 21.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

LXII. *Ueber die Constitution des Aethers und seiner Verbindungen; von* Justus Liebig.

Man kennt schon längst mit Gewifsheit die procentische Zusammensetzung des Aethers, des Weingeistes und ihrer Verbindungen, aber über die Art, wie die Elemente derselben mit einander vereinigt sind, hat man nur, mehr oder weniger wahrscheinliche, Vermuthungen.

Mit der Ausarbeitung des Artikels »Aether« für ein Wörterbuch der Chemie beschäftigt, sah ich mich veranlafst, alle Thatsachen, welche für die eine oder andere der aufgestellten Ansichten angeführt werden, einer genauen Prüfung zu unterwerfen, und einige Versuche, auf die ich geführt wurde, scheinen mir diese Frage auf eine genügende und entscheidende Weise zu lösen; sie haben mich zu dem Schlusse geführt, dafs der Aether als das Oxyd eines aus 4 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff zusammengesetzten Radicals betrachtet werden mufs, eine Ansicht, welche mit derjenigen zusammenfällt, welche Berzelius (Ann. d. Pharm. Bd. 6 S. 173) entwickelt hat.

Gay-Lussac hat zuerst aus den specifischen Gewichten des ölbildenden Gases und des Wasserdampfes gezeigt, dafs sich Aether und Alkohol als Verbindungen dieser beiden Körper betrachten lassen; er hat nachgewiesen, dafs das spec. Gewicht des Alkoholdampfes genau das arithmetische Mittel der spec. Gewichte des Aether- und Wasserdampfes darstellt. Diese Betrachtungsweise bezog Gay-Lussac nicht auf die Constitution des Aethers und Alkohols, sie wurde als ein Beweis für die Richtigkeit der Analyse und der ausgemittelten spec. Gewichte gegeben und als ein Bild hingestellt, um diese Versuche zu versinnlichen; er betrachtete den Alkohol und Aether

als ternäre Verbindungen, in denen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff genau in den Verhältnissen zugegen sind, dafs sie unter gewissen Bedingungen in Wasser und Aether oder in Wasser und ölbildendes Gas zerfallen können.

Diese Betrachtungsweise wurde von Dumas und Boullay, in ihrer schönen Arbeit über die Aetherarten, angenommen und zu einer umfassenden Theorie ausgebildet, nachdem schon, vor diesen Chemikern, Hennel, in seiner Arbeit über das Weinöl und die Weinschwefelsäure, zu beweisen gesucht hatte, dafs die Weinschwefelsäure eine Verbindung sey von ölbildendem Gas mit Schwefelsäure.

Dumas und Boullay betrachteten das ölbildende Gas ähnlich in seinen Verbindungen dem Ammoniak; sie betrachten den Aether und Alkohol als wirkliche Hydrate des ölbildenden Gases, und die zusammengesetzten Aetherarten, welche von Sauerstoffsäuren gebildet werden, als Verbindungen des ersten Hydrats (Aether) mit den wasserfreien Sauerstoffsäuren. Die Aetherarten, welche von Wasserstoffsäuren gebildet werden, betrachteten sie als Verbindungen des ölbildenden Gases mit den entsprechenden Säuren.

Bei der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten mit Alkalien erhält man Alkohol, indem sich die Säure mit dem Alkali vereinigt. Sie erklären diefs Verhalten genügend aus ihren Versuchen: bei der Abscheidung des Aethers vereinigt er sich im Entstehungsmoment mit einer gewissen Portion Wasser und bildet damit das zweite Hydrat des ölbildenden Gases, den Alkohol.

Unterstützt wurde diese Theorie durch die damalige Ansicht von der Zusammensetzung der Weinschwefelsäure und hauptsächlich durch die von Dumas und Boullay ausgemittelte Zusammensetzung des weifsen Körpers, welcher durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Oxaläther entsteht, und der Producte, die bei seiner Bildung er-

halten werden. Die Erfahrung, welche man gleichzeitig machte, dafs die Schwefelsäure das Vermögen besitzt, eine grofse Menge ölbildendes Gas zu absorbiren und damit Weinschwefelsäure zu bilden, schien jeden Einwurf zu heben. Die Verbindungen von Platinchlorid mit ölbildendem Gas, welche von Zeise beschrieben worden sind, waren neue Beweise für diese Theorie, welche anscheinend alle Zweifel entfernten.

Die Verbindungen des ölbildenden Gases und Aethers werden nach der Ansicht von Dumas und Boullay durch die folgenden Formeln [1]) ausgedrückt.

$C_4H_8 + H_2O$ = Aether

$C_4H_8 + 2H_2O$ = Alkohol

$(C_4H_8 + H_2O) + \bar{A}$ = Essigäther

$C_4H_8 + 2ClH$ = leichter Salzäther

$C_4H_8 + 2SO_3$ = Weinschwefelsäure

$2C_2H_4 + 2CO_2 + H_2O$ = Rohrzucker

$2C_2H_4 + 2CO_2 + 2H_2O$ = Traubenzucker.

Während dieser Zeit sind neue und mit grofser Sorgfalt angestellte Untersuchungen über die Weinschwefel- und Weinphosphorsäure und über eine neue Säure ähnlicher Art bekannt, und es ist bewiesen worden, dafs diese Säuren nicht ölbildendes Gas, sondern Weingeist oder Aether in Verbindung mit den entsprechenden Säuren enthalten; ich bin ferner durch einige Beobachtungen und durch die Analyse des weinphosphorsauren Baryts zu dem Schlusse geführt worden (Ann. Bd. XXVIII S. 624), dafs man den mit Phosphorsäure verbundenen Aether als

1) Anstatt der gewöhnlichen chemischen Zeichen haben wir, Poggendorff und ich, in dem chemischen Wörterbuch, mit dessen Herausgabe wir uns beschäftigen, es für zweckmäfsig gehalten, die durchstrichenen Buchstaben ganz zu vermeiden und die Verbindungen auf eine Weise zu bezeichnen, dafs sie weder den Mathematikern noch Andern Veranlassung zu Irrthümern geben können. C_4H_8 würde man nach Berzelius $\bar{C}^2\bar{H}^4$ bezeichnen müssen, CO_2 ist gleichbedeutend mit CO^2.

ein Oxyd betrachten kann, das mit dem Krystallwasser des Salzes sein Hydratwasser verliert, mit dem es Alkohol bildete. Der weinphosphorsaure Baryt verträgt eine Temperatur von 200°, ohne zersetzt zu werden, das krystallisirte Salz verliert hierbei 30,575 Proc. = 13 Atomen Wasser, von welchen 1 At. von dem trocknen Salz beinahe augenblicklich wieder angezogen wird. Das bei 200° getrocknete Salz ist zusammengesetzt aus Phosphorsäure, Aether und Baryt; wenn es aber der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt gewesen ist, so giebt es sich bei der Analyse als eine Verbindung von Phosphorsäure, Alkohol und Baryt zu erkennen. Von den 13 At. Wasser gehört also 1 At. den Bestandtheilen der Säure an und die übrigen 12 At. bilden das Krystallwasser des Salzes.

Unmittelbar darauf erhielt ich von Berzelius Nachricht über eine neue Ansicht, die er sich über die Art, wie die Elemente des Aethers und Alkohols mit einander vereinigt sind, gebildet hatte, eine Ansicht, welche meine Aufmerksamkeit in um so höheren Grade in Anspruch nahm, weil sie in Hinsicht auf die Constitution des Aethers die vollständige Entwicklung der Idee umfaſste, welche mir die Betrachtung des Verhaltens der Weinphosphorsäure eingeflöſst hatte.

Von einem ähnlichen Gesichtspunkte ausgehend, schlieſst Berzelius aus der Zusammensetzung der von Magnus entdeckten Aetherschwefelsäure (Ann. Bd. XXVII S. 367), (deren Untersuchung und Darstellung von der seltenen Genauigkeit und dem Scharfsinn des Entdeckers einen neuen Beweis giebt) und ihrer Verschiedenheit von der Weinschwefelsäure, daſs die in diesen Säuren mit Schwefelsäure vereinigte Verbindung nicht als ein Hydrat des ölbildenden Gases betrachtet werden kann. Denn »»der Unterschied in der Zusammensetzung beider Säuren liegt darin, daſs eine ein Atom Wasser mehr enthält als die andere; übrigens aber ist das Verhältniſs der

Schwefelsäure zum Aetherin (hypothetische Verbindung von $C_4 H_8$) in beiden Säuren gleich. Es ist also klar, dafs dieses Atom Wasser, das sich in dem einen Salze mehr mit schwefelsaurem Aetherin verbunden findet, darin nicht als Krystallwasser, sondern unter einer ganz andern Form enthalten ist, und diese andere Form kann nichts anders seyn, als eine Form von Aether. Daraus folgt aber ungezwungen, dafs Alkohol und Aether nicht Hydrate einer und derselben Basis sind, obgleich ihre Zusammensetzung so vorgestellt werden kann. Wenn dem aber nicht so ist, so können auch die seither angenommenen Formeln nicht richtig seyn, und Alkohol und Aether fallen, nach den eben erwähnten Ansichten, in die Klasse der Oxyde von zusammengesetztem Radical, und müssen repräsentirt werden, der Alkohol durch $C_2 H_6 + O$ und der Aether durch $C_4 H_{10} + O$; das Radical des Alkohols wäre demnach $C_2 H_6$, das des Aethers $C_4 H_{10}$.«« (Berzelius, diese Annalen, Bd. XXVIII S. 626. 627.)

So weit bis dahin unsere Erfahrungen reichen, hat man keinen entscheidenden Grund, der einen oder andern von den dargelegten Ansichten den Vorzug einzuräumen, denn der Erklärung der Verschiedenheit der Weinschwefelsäure von der Aetherschwefelsäure stehen eine Menge Thatsachen gegenüber, welche auf der andern Seite der Ansicht von Dumas und Boullay eben so grofse Wahrscheinlichkeit geben. Diese Thatsachen, welche ich sogleich anführen werde, sind die Ursache, warum Berzelius (diese Ann. a. a. O. S. 623) seine Betrachtungsweise individuell nennt, in der Art, dafs man von ihrer unbestreitbaren Wahrheit weder überzeugt ist, noch andere überzeugen kann. Man wird aber im Verfolg dieser Abhandlung sehen, dafs diese Ansicht zu den bestbegründetsten in der Chemie gehört, und dafs ihr keine andere Theorie mit eben so grofser Gewifsheit an die Seite gesetzt werden kann.

Als directer Beweis gegen die Richtigkeit der neuen

Ansicht über die Constitution des Aethers läſst sich nämlich die Zersetzungsweise des Oxaläthers durch Ammoniak und die Zusammensetzung des weiſsen Körpers anführen, so wie beide von Dumas und Boullay beobachtet und untersucht worden sind.

Der Oxaläther besteht nach diesen Chemikern aus wasserfreier Oxalsäure $=C_2O_3$ in Verbindung mit Aether, dem ersten Hydrat des ölbildenden Gases $=C_4H_8+H_2O$. Wenn Ammoniak mit diesem Oxaläther zusammengebracht wird, so verbindet sich die Hälfte des darin enthaltenen ölbildenden Gases mit dem ganzen Wassergehalt $=C_2H_4+H_2O$ zu Alkohol, welcher abgeschieden wird, während sich mit der Kleesäure und dem ölbildenden Gase, die zurückbleiben, $\frac{1}{2}$ Atom Ammoniak vereinigt. Sie nennen diesen neuen Körper oxalweinsaures Ammoniak, und belegen die Richtigkeit dieser Zersetzung durch die Menge des abgeschiedenen Weingeistes, der nur die Hälfte von dem betrug, welcher sonst erhalten werden müſste, und dadurch, daſs sie das relative Verhältniſs des Stickstoffs zum Kohlenstoff bestimmten; sie erhielten in der That durch Verbrennng mit Kupferoxyd Stickstoff und Kohlensäure im Verhältniſs $=1:8$.

Einen andern directen Beweis liefern die eigenthümlichen Verbindungen, welche durch Behandlung von Platinchlorid mit Alkohol entstehen, und aus deren Zusammensetzung Zeise geschlossen hat, daſs sie ölbildendes Gas in Verbindung mit Chlormetallen enthalten.

Nach der Zusammensetzung und Bildungsweise der eben erwähnten Verbindungen, deren Richtigkeit bis jetzt keine Zweifel entgegenstehen, müssen Alkohol und Aether als Hydrate von ölbildendem Gas oder einer isomeren Verbindung C_4H_8 (Weinöl, Aetherin) betrachtet werden: denn wir sehen hier wahre Eliminationen von Wasser, bewirkt durch Verwandtschaften durchaus nicht gewaltsamer Art. Wir müssen, wenn die Weinoxalsäure aus wasserfreier Oxalsäure mit ölbildendem Gas besteht,

nothwendig annehmen, dafs die Wein- und Aetherschwefelsäure ebenfalls ölbildendes Gas mit mehr oder weniger Krystall- oder Hydratwasser enthalten.

Nach der Ansicht, dafs der Aether das Oxyd eines Radicals $C_4 H_{10} + O$ ist, läfst sich die Bildung der Weinoxalsäure und der erwähnten Platinverbindungen nicht erklären, oder die Erklärung nimmt eine so unwahrscheinliche Form an, dafs sie verworfen werden müfste.

Einen dritten entscheidenden Beweis gegen die neue Ansicht liefert die Erfahrung Hennel's, nach welcher er aus Schwefelsäure, die ihr 80faches Volum ölbildendes Gas absorbirt hatte, eine gewisse Quantität weinschwefelsaures Kali erhalten hat.

Die Ansichten von Berzelius über die Zusammensetzung der organischen Atome (diese Annal. Bd. XXVIII S. 617) theilend, und durchdrungen von der Richtigkeit seiner Betrachtungen, war ich vollkommen gewifs, dafs der Schlüssel zu dieser schwierigen Frage dem Experiment nothwendig sich darbieten müfste; ich bin daher zu Versuchen über die Fähigkeit der Schwefelsäure ölbildendes Gas zu absorbiren, über die Zeise'schen Platinchloridverbindungen, so wie zu Analysen des sogenannten oxalweinsauren Ammoniaks und der Zuckerarten veranlafst worden, welche ich jetzt beschreiben will.

Es ist aus neueren Beobachtungen bekannt, dafs die concentrirte Schwefelsäure nicht blofs das Vermögen besitzt, Wasserdampf aus Gasen anzuziehen und zu verdichten, sondern dafs sie auch Weingeist und Aetherdampf mit Begierde absorbirt. Das ölbildende Gas, so wie es auf gewöhnliche Art vermittelst Weingeist- und Schwefelsäure erhalten wird, ist stets gesättigt mit Weingeist- und Aetherdampf, von welchen es bis jetzt noch nicht befreit worden ist. Ich habe das Gas bei der Darstellung zuerst durch kaustisches Kali und sodann durch den bekannten Kali-Apparat streichen lassen, den man zur organischen Analyse anwendet, er war mit concentrirter

Schwefelsäure angefüllt, zu dem Zweck, um allen dem ölbildendem Gas beigemischten Aether- und Alkoholdampf zurückzuhalten.

In der That wurde durch diese Vorrichtung ein Gas erhalten, welches den gewöhnlichen unangenehmen ätherartigen Geruch nur in sehr geringem Grade, aber sonst alle Eigenschaften besafs, die es charakterisiren. Es wurden damit vier graduirte Glocken angefüllt, und so viel concentrirte farblose Schwefelsäure über Quecksilber dazu gebracht, dafs auf 80 bis 120 Vol. Gas 5 Vol. Schwefelsäure kamen. Nach zwei Tagen hatte die Schwefelsäure (nämlich 5 Vol.) 7 Vol. von dem Gase absorbirt, und diese Absorption nahm in dem Zeitraume von drei Wochen nicht im Geringsten zu. Ein Volumen concentrirter Schwefelsäure absorbirt demnach 1,4 Vol. ölbildendes Gas; nach drei Wochen nimmt sie eine rothe Farbe an, wonach man auf eine erfolgte Zersetzung des Gases wohl zu schliefsen berechtigt ist. Abgesehen hiervon, steht diese Erfahrung im directen Widerspruch mit dem Versuche Faraday's; allein wenn in diesem Versuch, den Faraday nicht näher beschrieben hat, ein Volum Schwefelsäure mit mehren hunderten Volumen *gewöhnlichen* ölbildenden Gases zusammengebracht, davon 80 bis 86 Volmen absorbirt hat, so gehören 79 oder 84 Volum. von dem absorbirten Gase ohne Zweifel dem Aether- und Weingeistdampf an, der dem ölbildenden Gase beigemischt war.

Aus diesem Versuche kann man, wie ich glaube, schliefsen, dafs zwischen Schwefelsäure und ölbildendem Gas keine besondere Verwandtschaft thätig ist; es ist dieselbe Fähigkeit, welche die Schwefelsäure mit Weingeist und anderen Flüssigkeiten theilt.

Von den eigenthümlichen Verbindungen, welche durch die gegenseitige Einwirkung von Platinchlorid und Weingeist erzeugt werden, läfst sich nur die Doppelverbindung von Platinchlorid mit Chlorkalium vollkommen rein zu analytischen Versuchen darstellen. Sie ist von Zeise,

d, wie aus der Beschreibung hervorgeht, mit einer un-
wöhnlichen Sorgfalt analysirt worden. Zeise's Ana-
se dient als Beleg für den ungemeinen Werth einer
ofsen Gewissenhaftigkeit, welche nur das in Zahlen an-
ebt, was durch den Versuch wirklich gefunden worden
, gleichviel welche Meinung oder Schlüsse der Beob-
hter, den theoretischen Ansichten der Zeit folgend, dar-
s abgeleitet hat.

Zeise betrachtet dieses Doppelsalz als eine Verbin-
ng von Platinchlorid, Chlorkalium und ölbildendem Gas;
e theoretische Zusammensetzung desselben ist nach ihm
lgende. (Diese Annal. Bd. XXI S. 533.)

2 At.	Platin	2466,5200	53,157203
4 -	Chlor	885,3000	19,079542
1 -	Kalium	489,9160	9,539773
2 -	Chlor	442,6500	10,558424
4 -	Kohlenstoff	405,7440	6,589242
8 -	Wasserstoff	49,9184	1,075816
		4640,0484	100,00000.

Nach dieser Zusammensetzung enthält dieses Salz kei-
en Sauerstoff, und im trocknen Zustande erhitzt, dürfte
bei der Zersetzung nur Salzsäure und Kohlenwasser-
offgas liefern. Allein ein sehr einfacher Versuch be-
eist, dafs diese Zusammensetzung nicht die richtige seyn
ann; denn wenn man dieses Salz so lange erwärmt, bis
afs es bei 100° bis 110° keinen Gewichtsverlust mehr
rleidet, und nun die Temperatur erhöht, so bemerkt man,
dem es sich schwärzt, sehr sichtbare Mengen einer Flüs-
gkeit, welche einen unverkennbaren Aethergeruch be-
tzt, sie mischt sich mit Wasser, und ist wohl, der grö-
seren Quantität nach, nichts anderes als Wasser. Selbst
eise erhielt auch aus vollkommen trocknem Salze, beim
rhitzen bis zum Schwarzwerden, eine grofse Menge von
euchtigkeit (diese Annal. Bd. XXI S. 514).

Es geht hieraus hervor, dafs dieses Salz kein ölbil-

dendes als solches, sondern eine Sauerstoffverbindung enthalten mufs, und seine analytischen Versuche beweisen auf's Schlagendste, dafs diese Sauerstoffverbindung keine andere ist als Aether. Zeise hat in diesen Versuchen folgende Resultate erhalten:

Platin.	Chlorkalium.	Kohlenstoff.	Wasserstoff
1) 51,3326	1) 20,375	1) 7,1520	1) 1,53259
2) 51,2540	2) 19,744	2) 6,9455	2) 1,64035
3) 50,4535	Mitt. 20,059	3) 6,8861	3) 1,19870
4) 50,198		4) 6,6191	4) 1,04169
5) 52,5659		5) 5,7113	5) 1,42120
Mitt. 51,1796		Mitt. 6,6623	6) 1,05310
			Mitt. 1,31460

Im Ganzen sind demnach erhalten worden:

Platin	51,1790
Chlor	18,3610
Chlorkalium	20,059
Kohlenstoff	6,623
Wasserstoff,	1,314
	97,5366.

Man hat hier einen Verlust von $2\frac{1}{2}$ Proc., der bei einer so sorgfältig ausgeführten Analyse durchaus nicht aus der supponirten Zusammensetzung erklärt werden kann. Dieser Verlust ist, wie die vorher angeführten Versuche darthun, nichts anderes als Sauerstoff, der zur Zusammensetzung des Salzes gehört; und berechnet man nach dem Ergebnifs des Versuchs, ohne einer theoretischen Ansicht zu folgen, diese Analyse auf Atomzahlen, so erhält man die folgenden Verhältnisse:

				In 100 Theilen berechnet.	In 100 Theilen gefunden.
2	At.	Platin	2466,520	51,89	51,179
4	-	Chlor	885,300	18,62	18,361
1	-	Kalium	489,916	19,62	20,059
2	-	Chlor	442,650		
4	-	Kohle	305,744	6,44	6,662
10	-	Wasserstoff	62,397	1,31	1,314
1	-	Sauerstoff	100,000	2,10	2,420
				100	100.

ɩus dieser Darstellung ergiebt sich, dafs die Con-ɔn dieses Salzes nicht ferner als Grund gegen die gkeit der neuen Ansicht über die Constitution des rs gelten kann, im Gegentheil tritt sie in den Rang Beweises für dieselbe. Es ist denkbar und mög-lafs der Sauerstoff in diesem Salze anders vertheilt s wie die Formel zeigt, dafs er z. B. mit einem Platin verbunden ist; allein diefs hat auf die Theo-inen Einflufs, es reicht hin, wenn wir mit Zuver-eit wissen, dafs das Radical des Aethers $C_4 H_{10}$ ser Verbindung enthalten ist, gleichviel, ob es mit Portion Platinchlorid, ähnlich seinen Verbindungen /asserstoffsäuren, vereinigt ist, oder ob es als Oxyd, h als Aether, einen Bestandtheil davon ausmacht.

ch komme nun zur Hebung des dritten Einwurfs, ıan der neuen Theorie, als den entscheidenstend, zu n berechtigt war, nämlich zur Untersuchung des ınnten oxalweinsauren Ammoniaks.

ch gestehe, dafs ich von dem Resultat meiner Ana-berrascht gewesen bin, denn dieser Körper ist nichts s als Oxamid im völlig reinen Zustande.

)ieser Körper wird nicht allein gebildet, wenn man aläther trocknes Ammoniakgas bringt, sondern er ht schon, wenn man ihn mit flüssigem Aetzammo-usammenbringt und beide durch starkes Schütteln

mit einander mengt. Das klare Gemenge erwärmt sich, und es entsteht sogleich darauf ein blendend weifser Niederschlag!

Es ist hierbei gleichgültig, ob man reinen Oxaläther oder weingeist- und ätherhaltigen anwendet, ja man kann sich ohne weiteres des Products bedienen, das man durch Destillation von 2 Schwefelsäure, 1 saures oxalsaures Kali und 1 Weingeist erhält. Um diesen weifsen Körper ganz rein zu haben, mufs er mit Wasser und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen werden. Wenn man beim Auswaschen zuletzt keinen Weingeist anwendet, so behält er beim Trocknen einen schwach ätherartigen Geruch, der von schwefelsaurem Weinöl herrührt, das den Oxaläther bei seiner Darstellung, wie schon Serullas gefunden hat, stets begleitet. Uebrigens verliert sich dieser Geruch ebenfalls bei anhaltendem Trocknen bei 100° und ohne Anwendung von Weingeist.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind die des Oxamids; es ist in siedendem Wasser etwas auflöslich, von Aether und Weingeist wird es nicht in bemerkbarer Menge aufgenommen. Bei gelinder Wärme sublimirt es sich ohne Rückstand, bei stärkerer Hitze bemerkt man deutlich den Geruch nach Cyansäure.

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferte es ein Gasgemenge, welches in 3 Maafstheilen 2 Volumen Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff enthält, also genau das Verhältnifs wie im Cyan und wie im kleesauren Ammoniak.

Beim Erhitzen mit Alkalien zerlegt es sich in Kleesäure und Ammoniak, ohne Spuren von Weingeist. Schwefelsäure zerlegt es beim Erhitzen in Ammoniak, was sich mit der Säure vereinigt, und in ein Gasgemenge, zusammengesetzt aus gleichen Raumtheilen Kohlenoxyd und Kohlensäure. Diese Zersetzung findet statt, ohne dafs die Schwefelsäure sich schwärzt.

Noch lieferten 0,914 Oxamid 0,380 Wasser und 0,902 Kohlensäure. Seine Zersetzung ist demnach in 100 Th.

Stickstoff	31,5811
Kohlenstoff	27,2727
Wasserstoff	4,6169
Sauerstoff	36,5292

Daraus berechnet sich folgende theoretische Zusam-
ensetzung:

2 At.	Stickstoff	177,036	31,9064
2 -	Kohlenstoff	152,874	27,5547
4 -	Wasserstoff	24,959	4,4982
2 -	Sauerstoff	200,000	36,0451
		554,869	100.

Treibt man Oxamid in Dampfgestalt durch eine 2 ufs lange glühende Glasröhre, so wird es gänzlich und hne Ablagerung von Kohle zersetzt; an dem einen kalt :haltenen Ende der Röhre sammelt sich eine dicke öl-ınliche Flüssigkeit, welche bald völlig zu einer weifsen lasse erstarrt: es entwickelt sich kohlensaures Ammo-ak, Blausäure und ein brennbares Gas, welches unver-ennbar Kohlenoxydgas war.

Das weifse, farblose, krystallinische Sublimat ist in Vasser sehr leicht und ohne Rückstand auflöslich, die uflösung besitzt einen kühlenden salpeterähnlichen Ge-:hmack, und giebt mit Salpetersäure einen dicken, wei-en, krystallinischen Niederschlag; dieses Sublimat ist emnach Harnstoff in völlig reinem Zustande.

Diese Zersetzung des Oxamids erklärt sich genügend us seiner Zusammensetzung; aus 4 Atomen entstehen:

1 At.	Harnstoff	2C+4N+ 8H+2O
1 -	Blausäure	2C+2N+ 2H
2 -	Kohlensäure	2C+ 4O
2 -	Kohlenoxyd	2C+ 2O
1 -	Ammoniak	2N+ 6H
4 At.	Oxamid	8C+8N+16H+8O.

Fragen wir nun, auf welche Weise Oxamid beim

Zusammenbringen von Oxaläther und Ammoniak gebildet wird, so ergiebt sich dieses leicht aus der folgenden Auseinandersetzung.

Der Oxaläther ist eine Verbindung von gleichen Atomen Oxalsäure (C_2O_3) und Aether ($C_4H_{10}O$):

	$=6C+10H+4O$	mit
1 At. Ammoniak	$=\quad 6H \quad +2N$	haben wir
	$6C+16H+4O+2N$,	es entsteht
1 At. Weingeist	$=4C+12H+2O$	welcher abgezog.
1. At. Oxamid	$=2C+4H+2O+2N$	hinterläſst.

Man sieht hier leicht, daſs die Entstehung des Weingeistes von einer wechselseitigen Zersetzung des Ammoniaks und der Kleesäure bedingt ist; beide, indem sie zusammenkommen, zerlegen sich in Oxamid und Wasser, und dieses auf Kosten von 1 At. Sauerstoff aus der Kleesäure und 2 At. Wasserstoff aus dem Ammoniak; das gebildete Wasser vereinigt sich mit dem Aether zu Weingeist. Wäre die Oxalsäure von Ammoniak nicht zerlegbar, so würde dieselbe entweder keine Zersetzung erleiden, was z. B. bei dem wasserfreien Essig- und Ameisenäther der Fall ist, oder es könnte nur Aether abgeschieden werden.

Wenn man zu den vorhergehenden Versuchen noch die unbestreitbare Erfahrung rechnet, daſs wohl der Alkohol, *aber nicht der Aether* von Chloriden zerlegt wird, welche, wie Chlorphosphor, Chlorarsenik etc., Wasser mit einer eminenten Kraft zu zerlegen im Stande sind, so geht daraus unwiderleglich hervor:

1) daſs die Ansicht von Dumas und Boullay über die Constitution des Aethers, nach welchen Chemikern nämlich dieser Körper das Hydrat von 4 At. ölbildendem Gase ist, mit keiner einzigen Thatsache belegt werden kann, daſs sie der Erfahrung nicht entspricht, und mithin verworfen werden muſs;

2) daſs die einzige folgerichtige Ansicht, der keine

inzige Thatsache widerstreitet, und welche im Gegenheil alle Erscheinungen, die bei seinen Verbindungen eobachtet werden, befriedigend erklärt, darin besteht, lafs man den Aether als das erste Oxyd eines zusamnengesetzten Radicals $C_4 H_{10} + O$ betrachtet.

Ich bin nicht zweifelhaft darüber, dafs es gelingen verde, das Radical des Aethers, nämlich die Kohlenwaserstoffverbindung $C_4 H_{10}$, frei von jedem andern Körer darzustellen. Ich habe mit gewöhnlichem Aether und Kalium einige oberflächliche Versuche angestellt, welche ber kein entscheidendes Resultat gaben.

Kalium zerlegt den Aether äufserst langsam, bei Zuritt der Luft werden durch die Einwirkung des gebildeen wasserfreien Kali's neue Producte gebildet, welche lie Abscheidung des Radicals compliciren. Bei Abschlufs ler Luft überzieht sich das Kalium sehr bald mit einer Kruste von Kali, und alle weitere Zersetzung hört auf. Das Verhalten des Kaliums zu dem sogenannten Chlorvasserstoffäther, jetzt der Verbindung des Radicals mit Chlor $C_4 H_{10} + Cl_2$ oder Jod etc. wird, da das neugeildete Product Chlorkalium etc. ohne zersetzenden Einlufs auf das Radical angenommen werden kann, sehr bald ntscheiden, wie weit diese Vermuthung Wahrscheinlicheit für sich hat.

Ich habe noch die Gründe anzuführen, welche ich ls hinlängliche Beweise für die Meinung betrachte, dafs er Alkohol das Hydrat des Aethers und nicht das Oxyd ines besonderen Radicals $C_2 H_6$, so wie es von Berelius angenommen wird, ist. Abgesehen von dem Wiierspruch, der darin liegt, wenn dem Aether als einem Oxyd die Fähigkeit abginge, sich auch mit Wasser zu inem Hydrate zu verbinden, während er sich, wie anere Oxyde, mit Säuren, und sein Radical wie die Mealle mit den Salzbildern, zu vereinigen vermag, so kann as specifische Gewicht des Alkoholdampfs nicht als Grund ir seine Constitution als ein Oxyd eines andern Radi-

cals angesehen werden; ich glaube im Gegentheil, dafs gerade der Umstand, dafs sich Aether und Wasserdampf in gleichen Raumtheilen und ohne Verdichtung vereinigen, für die Meinung spricht, dafs diese Verbindung, nämlich der Akohol, ein Hydrat des Aethers ist, in welchem die Bestandtheile auf keine besonders innige Weise mit einander zusammenhängen, da selbst Essigsäure dieses Wasser, ohne Mitwirkung eines dritten Körpers, abzuscheiden vermag, indem sie sich mit dem Aether zu Essigäther verbindet.

Wir sind auf der andern Seite (den Alkohol als das Oxyd eines Radicals C_2H_6 angenommen) zu der Voraussetzung gezwungen, dafs durch eine prädisponirende Verwandtschaft der so schwachen Essigsäure 2 At. Alkohol in der Art zersetzt werden, dafs 2 At. seines Wasserstoffs mit 1 At. seines Sauerstoffs sich zu Wasser verbinden; eine Annahme, welcher, wie es mir scheint, alle Wahrscheinlichkeit abgeht.

Das Verhalten der Weinphosphorsäure, die wir, wie die Weinschwefelsäure, als eine Verbindung von Alkohol und Phosphorsäure betrachten müssen, in dem Barytsalz, beweist ferner, dafs der Alkohol das Hydrat des Aethers ist. Denn bei einer Temperatur über 100° verliert es mit dem Krystallwasser des Salzes noch eine neue Quantität, die mit dem Aether vereinigt war, und bei einer neuen Krystallisation nimmt der Aether sein Krystall- oder Hydratwasser wieder auf. Wir sehen in der Bildung des Benzoëäthers aus absolutem Alkohol und Chlorbenzoyl eine reine Wasserzersetzung, die sich nicht weiter als auf die Zerlegung des Hydratwassers erstreckt, es bildet sich Salzsäure und auf der andern Seite geht die neuentstandene Benzoësäure mit dem abgeschiedenen Aether eine Verbindung ein. Die Bildung des Aethers vermittelst Fluorboron oder Chlorzinn ist ganz dieselbe, das Hydratwasser des Alkohols wird zerlegt, es wird in beiden Fällen Aether frei, weil das neuentstandene Oxyd (Bo-

raxsäure oder Zinnoxyd) mit dem abgeschiedenen Aether keine Verbindung einzugehen vermag. Beim Zusammenbringen von Phosphorchlorid mit absolutem Alkohol entsteht leichter Salzäther und eine Weinphosphorsäure, von der ich aber nicht näher untersucht habe, ob sie der Aetherschwefelsäure entspricht, was ich für wahrscheinlich halte. Es entsteht hierbei, wenn ich mich nicht geirrt habe, ein flüchtiger phosphorhaltiger Körper, so dafs diese Zersetzung wohl verdient zum Gegenstand einer näheren Untersuchung genommen zu werden.

Die Bildung der von Magnus entdeckten Aetherschwefelsäure durch absoluten Alkohol und wasserfreie Schwefelsäure, bei welcher ein Theil der Schwefelsäure Wasser aufnimmt, beruht auf einer blofsen Wasserentziehung.

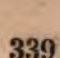
Wir müssen aus dem Verhalten der Weinphosphorsäure auf die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure schliefsen, und nicht umgekehrt, weil die Elemente des Aethers und der Schwefelsäure bei einer sehr geringen Temperaturerhöhung schon zersetzend auf einander wirken.

Wir haben in der Wein- und Aetherschwefelsäure Verbindungen, in denen der Wassergehalt ungleich vertheilt ist. In der Aetherschwefelsäure ist durch Basen abscheidbares Wasser lediglich mit Schwefelsäure oder mit der Säure als solcher verbunden, und in der Weinschwefelsäure ist umgekehrt die Säure und der Aether mit Wasser verbunden, von welcher letzteren Verbindung, dem Alkohol, das Wasser, wie wir wissen, durch Basen nicht abgeschieden werden kann. Wir sehen aber diese Abscheidung ganz deutlich bei der Weinphosphorsäure, wo eine hohe Temperatur, unterstützt von einer starken Verwandtschaft, eine Zerlegung des darin vorausgesetzten Alkohols in Aether und Wasser bedingt.

Aus diesen Betrachtungen scheint mir hervorzugehen, daſs der Alkohol nicht als das Oxyd eines besonderen Radicals, sondern als das Hydrat des Aethers angesehen werden muſs.

Bezeichnen wir die Kohlenwasserstoff-Verbindung $4C + 10H$ als das Radical des Aethers mit E_2 und nennen es Aethyl, so haben wir zum Ausdruck der Zusammensetzung seiner Verbindungen folgende Formeln:

E = Radical des Aethers = $C_4 H_{10}$,
$E + O$ = Aether,
$E + 2O$ = Holzgeist,
$EO + H_2O$ = Hydrat (Alkohol),
$E + Cl_2$ = Chlorür (Chlorwasserstoffäther),
$E + J_2$ = Jodür (Jodwasserstoffäther);
$E + B_2$ = Bromür,
$E + S$ = Sulfür?
$EO + Ox$ = Oxalat (Oxaläther),
$EO + BO_3$ = Benzoat (Benzoëäther),
$EO + N_2O_3$ = Nitrit (Salpeteräther),
$EO + \bar{A}$ = Acetat (Essigäther),
$3EO + \bar{A}$ = Acetal,
$(EO + H_2O) + 2SO_3$ = Weinschwefelsäure,
$(EO + H_2O) + P_2O_5$ = Weinphosphorsäure,
$EO + 2SO_3$ = Aetherschwefelsäure,
$EO + 2Cl_2Pt$ = Weinchlorplatinsäure,
$(EO + \bar{A}) + CaCl_2$ = Verbindung von Essigäther mit Chlorcalcium (*a*),
$(EO + \bar{A}) + 2ClH$ = Verbindung im rohen schweren Salzäther (*b*),
$3ECl_2 + 2C_2Cl_5$ = Chloräther (*c*).



Rationelle Formel.

re $=C_6H_{10}O_5$
ker $=4CO_2+2EO+H_2O$
sirter Milchzucker
äure $=C_6H_{10}O_8$
zucker $=4CO_2+2EO+4H_2O$

ie Schleimsäure $=C_9H_3O_6$?

Empirische Formel.

$=12C+20H+10O$ (*f*)
re $=12C+20H+10O$
ker $=12C+22H+11O$ (*d*)
Iilchzucker $=12C+24H+12O$ (*h*)
äure $=(12C+20H+10O)+6O$ (*i*)
zucker $=12C+28H+14O$ (*e*)
$=12C+22H+11O$ (*g*)
$=12C+28H+12O$ (*k*)
Schleimsäure $=18C+6H+12O$?

ibe diesen Formeln einige Erläuterungen bei-
e zu ihrer Rechtfertigung dienen sollen.
iese Verbindung habe ich in diesen Annalen,
S. 617 beschrieben.
Venn man Chlor in gewöhnlichen Alkohol lei-
länger, als bis die Flüssigkeit mit Chlor ge-
grün geworden ist, so fällt, beim Zusatz von
sser, eine grofse Menge einer schweren öligen
nieder, die in mit Chlorwasserstoffsäure ge-
Vasser unlöslich ist, aber von reinem Wasser
rd, indem sie sich darin auflöst. Bei dieser
nimmt das Wasser Salzsäure auf, es wird sehr
findet sich alsdann reich an Essigäther. Der
$=8C+16H+4O$ entsteht hierbei aus dem

22 *

Weingeist, indem diesem $=8C+24H+4O$ durch das Chlor 8 At. Wasserstoff entzogen werden, mit dem es Salzsäure bildet. Der nämliche ölähnliche Körper ist von Hrn. Dumas ebenfalls untersucht worden, er hat gefunden, dafs er im luftleeren Raume neben Kalihydrat vollkommen frei von Wasser und neutral erhalten werden kann, die kleinste Spur von Wasser macht ihn aber augenblicklich sehr sauer, indem Salzsäure frei wird; wie ich erwähnt habe, nimmt das Wasser hierbei auch Essigäther auf. Diesem Verhalten nach, was freilich nicht allein genügt, habe ich diese Verbindung mit der vorhergehenden verglichen, man wird der Formel keinen gröfseren Werth beilegen dürfen.

(*c*) Ich habe für den Chloräther die Formel angenommen, zu welcher ich durch frühere Versuche gelangt bin, obgleich sich die Meinungen darüber noch nicht ausgeglichen haben. Ein neuer Versuch, den ich mit ölbildendem Gase anstellte, welches von Aether- und Weingeistdampf vollkommen befreit war, schien mir ein Grund mehr zu seyn, diese Zusammensetzung für die richtige zu halten. Zwei Flaschen von gleichem Rauminhalt wurden, die eine mit Chlorgas, die andere mit ölbildendem Gase angefüllt, und beide vermittelst einer, etwa 1 Linie weiten und 2 Zoll langen Glasröhre luftdicht verbunden. Die Gase konnten sich auf diese Weise nur nach und nach mischen, und es ist kein Grund vorhanden zu glauben, dafs bei ihrer Verbindung ein Ueberschufs von dem einen oder andern Gase die Resultate complicirt hat, sie kamen im Gegentheil genau in gleichen Raumtheilen mit einander in Berührung. Nach 24 Stunden fand sich der Chloräther gebildet, aber die beiden Flaschen enthielten dabei eine Menge Chlorwasserstoffsäure.

(*d*) Was die Formel für den Rohrzucker betrifft, so bin ich völlig überzeugt, dafs sie seine wahre Zusammensetzung ausdrückt. Man weifs, dafs die Analyse von Berzelius von Prout's Analyse in dem Wasserstoff

gehalt um eine geringe Quantität abweicht; bei einem so genauen Analytiker hielt ich mich nicht berechtigt einen Fehler bloſs deshalb vorauszusetzen, weil die Theorie mit Berzelius's Analyse nicht genau paſste, und ich suchte mir durch den Versuch Gewiſsheit zu verschaffen.

1,4495 Grm. krystallisirter, farbloser Rohrzucker lieferten 2,216 Grm. Kohlensäure und 0,842 Wasser. Dieſs giebt in 100 Theilen:

Gefunden.	Berzelius.	Gay-L. u. Then.	Prout.
C = 42,301	41,98	42,47	42,86
H = 6,454	7,05	6,90	6,35
O = 51,501	51,31	50,63	50,80.

Nach der angegebenen Formel besitzt der krystallisirte Zucker folgende theoretische Zusammensetzung:

	In 100 Th.	Nach der Formel von Dumas.	In 100 Th.
12 C = 917,244	42,58	6 C = 458,622	44,91
22 H = 137,280	6,37	10 H = 62,397	6,11
11 O = 1100,000	51,05	5 O = 500,000	48,98
2154,524	100.	1021,019	100.

Man wird aus dieser Zusammenstellung entnehmen, daſs die Voraussetzungen von Dumas und Boullay, entblöſst von jeder positiven Thatsache, alle Haltbarkeit verlieren; diese Chemiker nehmen an, der Zucker bestehe aus 1 Vol. Aether in Verbindung mit 2 Vol. Kohlensäure, während Berzelius unwiderleglich bewiesen hatte, daſs der Zucker bei seiner Verbindung mit Bleioxyd 1 At. Wasser verliert; sie setzen den Thatsachen von Gay-Lussac ihre theoretische Ansicht entgegen, und rechnen, um ihre Ansicht zu stützen, der Analyse dieses berühmten Chemikers einen Irrthum von 4 bis 5 Proc. im Kohlenstoffgehalte zu, obgleich die letztere mit krystallisirtem Zucker angestellt ist. Dieſs hält diese Chemiker aber nicht ab, sie mit den Analysen von Berze-

lius zu vergleichen, zu denen an Bleioxyd gebundener Zucker gedient hatte. Gewiſs trägt nur die auſserordentliche Eile, mit welcher man, seit Hrn. Dumas, in Frankreich neue Theorien aufstellt und bekannt macht, die Schuld, daſs diesen Theorien die Vollendung fehlt, welche man von so ausgezeichnet talentvollen Chemikern zu verlangen berechtigt ist. Wenn der krystallisirte Zucker, nach Dumas, eine Verbindung ist von $6C+10H+5O$, so müſste der wasserfreie Zucker aus $6C+8H+4O$ bestehen; nach der ersteren Formel wäre er als doppelt-kohlensaurer Aether, nach der letzteren als eine Verbindung von 2 At. Kohlensäure mit 4 At. ölbildendem Gase zu betrachten. Die völlige Unrichtigkeit dieser Formel bedarf keiner Belege mehr.

Nach der theoretischen Zusammensetzung, zu welcher wir gelangt sind, ist der Rohrzucker eine Verbindung von 4 At. Kohlensäure, 2 At. Aether mit 1 At. Wasser; dieses Atom Wasser ist, wie Berzelius bewiesen hat, Krystallwasser, und wird von Basen abgeschieden. Rechnet man zu dieser Formel noch 1 Atom Wasser zu, so hat man genau die Quantität Wasser, welche mit dem Aether Hydrat, d. h. Alkohol, bildet. Man sieht, wie gering der Irrthum sich darstellt, in welchen Gay-Lussac verfiel, als er aus seiner Analyse des Zuckers und des Alkohols schloſs, daſs der Zucker seinen Bestandtheilen nach durch die Gährung in Kohlensäure und Alkohol zerfalle.

Der Zucker zerlegt sich durch die Gährung, indem er 1 At. Wasser aufnimmt, in Kohlensäure und Weingeist, und zwar müssen 100 Th. Zucker liefern (das eine Atom Wasser zugerechnet):

100 Th. kryst. Zucker+5,025 Wasser $\begin{cases} 51{,}298 \text{ Kohlensäure} \\ 53{,}727 \text{ abs. Weingeist} \end{cases}$

105,025.

(*e*) Was die Zusammensetzung des Traubenzuckers

nbelangt, so stimmt die Theorie mit den Analysen von
aussure und Prout so genau überein, als man nur
vünschen kann; eine weitere Bestätigung habe ich des-
alb für überflüssig gehalten. Die Formel giebt folgende
usammensetzung:

			Saussure.	Prout.
12 C =	917,244	36,80	36,71	36,36
28 H =	174,714	7,01	6,78	7,09
14 O =	1400,000	56,19	56,51	56,56
raubenzucker	2491,958	100	100	100.

Man sieht aus dieser Formel (die, so wie die übri-
en, doppelt genommen ist, um sie, der Uebersicht we-
en, mit der des Rohrzuckers vergleichen zu können),
ıfs der Traubenzucker durch die Gährung in Weingeist
ıd Kohlensäure zerfällt, ohne dafs Wasser aufgenom-
en wird, im Gegentheil enthält er 2 At. Wasser mehr,
s nöthig wäre, um mit dem Aether Alkohol zu bilden,
$CO_2 + (2EO + 2H_2O) + 2H_2O$. Man kann ihn be-
achten als doppelt-kohlensauren Alkohol, verbunden
it 1 At. Krystallwasser.

100 Theile Traubenzucker müssen durch die Gäh-
ıng liefern:

100 Th. Traubenzucker { 44,84 Kohlensäure; 47,12 Weingeist }

44,84	Kohlensäure
47,12	Weingeist
91,96	
9,04	Krystallwasser
100,00.	

(*f. g.*) Die Zusammensetzung der Stärke und des
ummi's ist der Theorie nach:

			Berzelius.	Gay-Lussac und Thénard.
12 C =	917,244	44,91	44,250	43,55
20 H =	124,794	6,11	6,674	6,77
10 O =	1000,000	48,98	49,076	49,68
Stärke	2042,038	100	100	100.

	in 100 Th.	Berzelius.	Gay-Lussac und Thénard.
12C	=42,58	41,906	42,23
22H	= 6,37	6,788	6,93
11O	=51,05	51,306	50,84
Gummi	100	100	100.

(*h. i.*) Gegen die Zusammensetzung des Milchzuckers und der Schleimsäure, so wie man sie kennt, hat man zwar keinen Grund einen Zweifel zu hegen; eines besonderen Gesichtspunktes wegen habe ich aber durch neue Analysen eine sichere Bestätigung zu erhalten gesucht.

1,530 krystallisirter Milchzucker lieferten 2,216 Kohlensäure und 0,928 Wasser. Diefs giebt folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.	Berz.	G. L. u. Th.	Prout.
12C =	917,244	40,45	40,00	39,574	38,825	40,00
24H =	149,754	6,61	6,73	7,167	7,341	6,67
12O =	1200,000	52,64	53,27	53,359	53,834	53,33
	2266,998	100	100	100	100.	

1,260 Grm. Schleimsäure lieferten 1,545 Grm. Kohlensäure und 0,545 Wasser, entsprechend einer Zusammensetzung von:

33,92	Kohlenstoff
4,82	Wasserstoff
61,06	Sauerstoff
100	

wonach sich die Formel 6C+10H+8O berechnet, die nämliche, welche Berzelius erhalten hat.

(*k*) Durch die Analyse des Mannits hat Hr. Dr. Oppermann Zahlen erhalten, welche von denen, die von Saussure und Henry gefunden worden sind, wesentlich im Wasserstoffgehalt abweichen, so dafs darnach diese Substanz keinesweges zu denen gerechnet werden

fte, die Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Ver-
nifs wie im Wasser enthalten; ich habe mich dieser
dersprüche wegen veranlafst gesehen, die Analyse des
nnits zu wiederholen, der Mannit wurde zu diesem
ecke aus Manna dargestellt und durch 4maliges Um-
stallisiren mit Weingeist gereinigt, er war blendend
fs, und schmolz bei einer Temperatur einige Grade
r 100 zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die nach dem
alten zu einer seidenglänzenden krystallinischen Masse
tarrte, bei dem Schmelzen verlor er nichts am Ge-
hte.

93 Grm. Mannit liefert. 2,296 Kohlensäure u. 1,106 Wass.
42 - - - 1,801 - - 0,664 -

Diefs giebt für die theoretische Zusammensetzung:

			I. gefunden	II.
At. Kohlenstoff	= 458,622	40,0228	39,5986	39,8532
- Wasserstoff	= 87,357	7,6234	7,7378	7,7142
- Sauerstoff	= 600,000	52,3537	52,4324	52,5480
	1145,979	100	100	100.

llgemeine Bemerkungen zu vorstehenden Formeln.

Ich habe vor Allem die Frage zu berühren, ob das-
ige, was wir über die Zusammensetzung der gährungs-
igen Zuckerarten wissen, uns berechtigt, sie als Salze,
Verbindungen von Kohlensäure mit Aethyloxyd
ether) und Wasser zu betrachten; ich bin nicht zwei-
haft darüber, dafs dieser Annahme vor jeder andern
r Vorzug gebührt. Wir können zwar durch unsere
wöhnlichen Mittel, durch Alkalien und Säuren, diese
lze nicht zerlegen, aber wir haben die positive Erfah-
ng, dafs sie unter gewissen Umständen in die Bestand-
ile zerfallen, die wir darin als fertig gebildet voraus-
zen.

Diese Verbindungen unterscheiden sich von den un-
ganischen auf eine ähnliche Art, wie der Organismus

der Pflanze von der Krystallform eines Salzes, und wenn auch der Unterschied zwischen beiden letzteren gröfser angenommen werden mufs, so hört der erstere deshalb nicht auf ein Unterschied zu seyn.

Die Untersuchung und Analyse organischer Körper hat, wie es mir scheint, unwiderleglich dargethan, dafs die Körper die Fähigkeit besitzen, sich in allen möglichen Verhältnissen zu verbinden. Die chemischen Proportionen stellen die am häufigsten vorkommenden Fälle dar, sie haben uns mit Gewifsheit die Einheiten kennen gelehrt, welche in die zusammengesetztesten dieser Verbindungen entweder in geraden oder ungeraden Zahlen eingehen. Die Gränzen der Verbindungsfähigkeit anorganischer Körper hängen von den Kräften ab, die Berthollet genau charakterisirt hat: Unauflöslichkeit in den Lösungsmitteln, gröfsere oder geringere Cohäsion der neuen Verbindungen etc. Nur indem wir die eine oder andere dieser Kräfte aufser Wirkung setzen oder umgehen, glückt es uns, mannigfaltigere Verbindungsstufen zweier Körper hervorzubringen. Die Wirkung der Masse bei den chemischen Zersetzungen zeigt uns, dafs die Cohäsionskraft der meisten Verbindungen gröfser ist, als ihre Verwandtschaft; wir steigern in diesen Fällen die zerlegende Kraft, indem wir die Masse vermehren, indem wir die Temperatur erhöhen etc.

Die organische Chemie umfafst nun eine Reihe von Verbindungen, in denen die Verwandtschaft jede andere Kraft überwiegt, die wir bei Bildung von Verbindungen oder Zersetzungen in der anorganischen Chemie thätig sehen; aus diesem Grunde können wir sie mit unseren gewöhnlichen Mitteln nicht zerlegen.

Das Asparagin besteht aus Asparaginsäure, Ammoniak und Wasser, der Harnstoff aus Cyansäure, Ammoniak und Wasser, aber Alkalien scheiden daraus das Ammoniak nicht ab, so wie es bei den gewöhnlichen Ammoniaksalzen geschieht. Aether und Zucker sind ganz

nliche Zusammensetzungen, nur dafs hier die Base eine idere ist. So enthalten der Rohr- und Milchzucker ne gewisse Menge Wasser, aber bei dem einen wird es irch die Wärme gar nicht, bei dem anderen erst bei 30° bis 200° abgeschieden.

Wir sind über die wahre Constitution des schwefeluren Kalis eben so ungewifs, als über die Art, wie die lemente der Stärke mit einander vereinigt sind. Beide id, wenn man will, ternäre Verbindungen, wovon aber e eine aus zwei binären dargestellt werden kann, die idere nicht.

Das Verhalten ternärer Verbindungen gegen andere ebt uns in einer Reihe von zusammenhängenden Erscheiingen eine Vorstellung oder ein Bild, wie die Elemente rselben mit einander verbunden sind. Wir finden kein Widerspruch in der Annahme von binären Verbiningen bei der Bildung und der gegenseitigen Zersetzung iorganischer Salze, wir wissen aber niemals mit positir Gewifsheit, ob diese Annahme der Ausdruck der wahn Zusammensetzung ist.

Wir beobachten in dem Verhalten des Zuckers, des ethers und seiner Verbindungen eine ganz ähnliche zummenhängende Reihe von Erscheinungen; von diesen isgehend müssen wir die Zuckerarten als Salze, und den ether als ein Oxyd betrachten. Wir haben, was den Zukr betrifft, selbst eine Verbindung ganz analoger Art, denn r Cyan- oder cyansaure Aether ist genau zusammensetzt wie der Traubenzucker, wir haben darin:

$$= 4\,CyO + 2\,EO + 6\,H_2O$$

der Traubenzucker ist $= 4\,CO_2 + 2\,EO + 4\,H_2O$.

/ir sehen darin die Kohlensäure durch eine genau entrechende Menge Cyansäure oder Cyanursäure vertren, aber der Unterschied des Cyanäthers von den geöhnlichen Aetherarten ist kaum gröfser, als wie der des raubenzuckers von denselben Körpern.

Der Erfahrung gemäfs verwandelt sich der Rohrzuk-

ker in Traubenzucker, wenn er, in Wasser gelöst, eine gewisse Zeit hindurch einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, er nimmt nach der Formel bei dieser Umwandlung 3 Atome Wasser auf.

In der Stärke und dem Milchzucker haben wir keine so sicheren Anhaltspunkte, wie bei den Zuckerarten, um sich eine Vorstellung über die Art der Verbindung ihrer Elemente zu machen; es fehlt uns also bei diesen an einer rationellen Formel; über das Atomverhältnifs an und für sich, so wie es die empirische Formel ausdrückt, kann man nicht zweifelhaft seyn.

Beim Kochen der Stärke und des Milchzuckers mit verdünnter Schwefelsäure gehen beide in Traubenzucker über, die Stärke, indem sie 4, der Milchzucker, indem er 2 Atome Wasser aufnimmt.

Wir sehen aus der Stärke und aus stärkemehlartigen Producten eine Säure, die Milchsäure, entstehen, die hauptsächlich einen Bestandtheil thierischer Organismen ausmacht; aber die Zusammensetzung der Milchsäure und der Stärke sind vollkommen gleich, so dafs aus 1 Atom Stärke 1 Atom Milchsäure, ohne Aufnahme und Abgeben irgend eines anderen Körpers, entstehen kann.

Wir sehen aus Milchzucker durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure Schleimsäure entstehen, betrachten wir die Zusammensetzung beider, so ergiebt sich, dafs der wasserfreie Milchzucker ohne Veränderung (der krystallisirte, indem er 2 At. Wasser abgiebt) sich mit Sauerstoff verbindet, er verwandelt sich in Schleimsäure, indem er 3 Atome Sauerstoff aufnimmt. Die Erfahrung ist bekannt, dafs die Ausbeute an Schleimsäure um so reichlicher ausfällt, je weniger man die Temperatur erhöht und je verdünnter man, bis zu einem gewissen Grade, die Salpetersäure nimmt. Es ist schwierig, das Verhältnifs so zu treffen, dafs nicht die entstandene Schleimsäure von der noch freien Salpetersäure in Kohlensäure und Kleesäure zersetzt wird; allein ich habe mich durch ei-

nen besonderen Versuch überzeugt, dafs in demselben Verhältnifs, als Kohlensäure gebildet wird, auch auf der andern Seite Kleesäure entsteht, und die Menge der erhaltenen Schleimsäure nimmt zu, im geraden Verhältnifs wie Kleesäure oder Kohlensäure abnehmen. Daraus läfst sich wohl schliefsen, dafs beide letzteren Säuren Producte der Zersetzung der Schleimsäure und nicht der Oxydation des Milchzuckers sind.

Aus der Zusammensetzung der Milchsäure und Schleimsäure ersieht man ferner, dafs beide nur in dem Atomverhältnifs des Sauerstoffs von einander abweichen, die Schleimsäure enthält 3 At. Sauerstoff mehr als die Milchsäure, der Kohlenstoff und Wasserstoff ist in beiden gleich.

Der Mannit ist in seiner Zusammensetzung von den Zuckerarten wesentlich verschieden, er enthält mehr Wasserstoff als nöthig wäre, um mit seinem Sauerstoff Wasser zu bilden. Ich habe diesen Körper nur deswegen hier erwähnt, weil Hr. Pelouze die Meinung ausgesprochen hat, dafs er sich bei der sogenannten Schleimgährung möglicherweise aus Traubenzucker erzeugen könne: allein seine Bildung läfst sich nicht erklären, wenn nicht neben Wasserstoffgas, was sich hierbei entwickelt, noch andere sauerstoffreiche Producte entstehen, die der Beobachtung bis jetzt entgangen sind.

Der Rohrzucker verwandelt sich unter gewissen Umständen in Gummi, die Zusammensetzung beider ist aber, dem Atomverhältnifs nach, vollkommen gleich, so dafs es dazu nur einer Veränderung in der Anordnung der Atome bedarf.

Die Bildung der Schleimsäure aus Milchzucker und Gummi scheint in diesen Körpern ein gemeinschaftliches Radical anzudeuten.

Wenn man das Verhalten des Oxaläthers gegen Ammoniak näher in's Auge fafst, so mufs man, wenn man einigermafsen Consequenz in den Folgerungen zuläfst, schliefsen, dafs das Kohlenoxyd das Radical der Klee-

säure ist. Wasserfreie Kleesäure und Ammoniak zerlegen sich wechselsweise in Oxamid und Wasser, hier ist unstreitig 1 Atom Sauerstoff eliminirt und durch einen andern Körper vertreten, und wenn wir im Benzamid das Radical der Benzoësäure annehmen, in Verbindung mit 1 Atom Amid, so ist es klar, dafs in dem Oxamid das Radical der Kleesäure mit demselben Körper verbunden ist.

Bezeichnet man CO mit R, so ist 2R+O=Klee- und R+O Kohlensäure.

Wir kennen schon in dem Phosgen eine Verbindung des Radicals mit Chlor, es ist klar, dafs es lediglich von dem Verhältnifs des Chlors abhängt, ob bei Zersetzung dieser Verbindung mit Wasser, Kohlensäure oder Kleesäure entstehe.

Der Umstand, dafs nicht Kohle, sondern Kohlenoxyd das Radical der Kohlensäure und Kleesäure ist, scheint zu erklären, warum die Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff, mit Wasser zusammengebracht, die Producte nicht liefern, die man der Natur ihrer Zusammensetzung nach, und nach der Verwandtschaft des Kohlenstoffs und Chlors zu den Bestandtheilen des Wassers zu schliefsen, erwarten sollte.

Es ist wahrscheinlich, dafs wenn Wein-, Citronen-, Trauben- oder andere organische Säuren, wie Oxalsäure, reducirbar sind, dafs durch Verbindung der Aetherarten, welche diese Säuren bilden, mit Ammoniak Amide ähnlicher Art wie Oxamid entstehen werden, mit Essigäther und Ameisenäther habe ich es vergebens versucht.

Theorie der Aetherbildung.

Wenn man den Thatsachen, die wir aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol durch die Erfahrung kennen, keine andere Deutung unterlegt, als die sich aus den Versuchen von selbst ergiebt, so nimmt

e Erklärung von der Bildung des Aethers eine sehr ıfache Form an.

Aether wird gebildet, wenn dem Alkohol durch eine ichtige chemische Verwandtschaft Wasser entzogen wird, ın ist darüber nie im Zweifel gewesen; Chlorzinn, Chlorosphor, Phosphorsäure etc. können sich in dieser Wirng gegenseitig vertreten; allein die Frage über die räthlhafte Mitwirkung der Weinschwefelsäure, so wie über e unverändert fortgehende ätherbildende Eigenschaft eir und derselben Menge Schwefelsäure, ist bis jetzt nicht löst. Einige Versuche, die ich über die gegenseitige nwirkung von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, wie über die Temperatur, bei welcher sich Aether bilt, und den Siedepunkt einiger Mischungen von Schwesäure und Wasser angestellt habe, scheinen darüber nz befriedigende Aufschlüsse zu geben.

Ich bin zu dem Resultate gekommen, dafs wenn auch ether gebildet werden kann, ohne dafs dazu Weinschwesäure erforderlich ist, letztere dennoch bei der gewöhnhen Aetherbereitung eine sehr wichtige Rolle spielt, nn auf ihrer Bildung und Verhalten beruht einzig und lein die Ursache, dafs die Schwefelsäure ihr Vermögen, kohol in Aether zu verwandeln, bis in's Unendliche rt behält; in Verbindung mit Schwefelsäure, als Weinhwefelsäure, verliert nämlich der Alkohol seine Flüchkeit.

Wenn man gleiche Theile Alkohol und Schwefelure, mit einander gemischt, der Destillation unterwirft, fängt die Flüssigkeit bei 120° an zu sieden, es geht kohol über, der Siedepunkt steigt schnell bis auf 127°, ıd bei dieser Temperatur destillirt Aether und Weinist über, von 127° bis 140° destillirt Aether und Wasr; diefs dauert, bis die Temperatur der kochenden Mihung auf 160° gestiegen ist, bei diesem Zeitpunkt hwärzt sich das Gemenge und bei 167° bemerkt man e Entwicklung von schwefliger Säure, bei 176° bis 180°

entwickelt sich neben Aether und schwefliger Säure eine reichliche Menge von ölbildendem Gas.

Man kann daraus entnehmen, dafs der Temperaturgrad, bei welcher die Aetherbildung vor sich geht, zwischen 124° bis 127° liegt.

Die Weinschwefelsäure ist zusammengesetzt aus Weingeist und Schwefelsäure, der Weingeist ist eine Verbindung von Aether und Wasser. Die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu diesen beiden Oxyden ändert sich bei 124° bis 127° in der Art, dafs ihre Kraft, Wasser anzuziehen und zurückzuhalten, bei dieser Temperatur gröfser ist, als ihre Verwandtschaft zum Weingeist, oder, was das nämliche ist, der Siedepunkt der entstehenden wasserhaltigen Schwefelsäure ist höher, als die Temperatur, bei welcher Schwefelsäure und Weingeist mit einander zu Weinschwefelsäure verbunden bleiben.

Um über diesen Umstand Gewifsheit zu erhalten, habe ich den Siedepunkt verschiedener Mischungen von Schwefelsäure und Wasser ausgemittelt. Diese Siedepunkte, welche ich sogleich angeben will, sind nicht ganz genau, denn in dem Moment, wo die Mischungen anfangen zu sieden, geht eine gewisse Portion Wasser hinweg, der Siedepunkt steigt sogleich, indem das Verhältnifs der Säure zum Wasser gröfser wird.

Eine Mischung von 1 At. Schwefelsäure mit 2 At. Wasser, im Ganzen also von:

1 At. wasserfreier Schwefelsäure 3 - Wasser	fing an zu sieden bei 163° volles Kochen 170°
1 At. wasserfreier Schwefelsäure 4 - Wasser	136° bis 141°
1 At. wasserfreier Schwefelsäure 5 - Wasser	118° bis 122°.

Verfolgen wir nun den Vorgang der Aetherbildung, und wenden wir dazu eine Mischung von 3 At. Schwefelsäurehydrat und 2 At. Alkohol von 85 Proc. an; diefs in Gewichten ausgedrückt, gäbe das Verhältnifs von 147

heilen Schwefelsäure und 110 Alkohol. In dem Alkohol von 85 Procent haben wir ziemlich genau ein Gemenge von 1 At. Alkohol ($C_4H_{10}O+H_2O$) mit 1 At. Wasser.

Wir haben also im Ganzen:

At. Schwefelsäure

At. Wasser { 3 At. Wasser von der Schwefelsäure
2 - mit dem Alkohol gemengt. Wasser

At. Alkohol.

Die Schwefelsäure und der Alkohol zerlegen sich un auf folgende Art:

Weinschwefelsäure

2 At. Schwefelsäure mit 1 Alkohol

	1 Wasser	freier Alkohol von 85 Proc.
{ 1 At. Schwefelsäure 4 At. Wasser		
	1 At. Alkohol	

Wir haben hier vorausgesetzt, dafs $\frac{2}{3}$ der Schwefelsäure Weinschwefelsäure bilden, während $\frac{1}{3}$ sich des Wassers bemächtigt; eine Voraussetzung, die mit der Erfahrung übereinstimmt. Wir nehmen ferner an, dafs 1 At. Alkohol unverbunden in der Mischung enthalten ist, dafs aber das Atom Wasser, was er als beigemengtes Wasser enthält, von der gebildeten Weinschwefelsäure als Hydratwasser in Beschlag genommen wird; diese Säure im wasserfreien Zustande in der Mischung anzunehmen, läfst sich durch keinen Grund rechtfertigen. Man wird übrigens sogleich sehen, dafs, welcher Meinung man auch dieses Wassers wegen seyn mag, die Theorie der Aetherbildung selbst hierdurch nicht geändert wird.

Die angegebene Mischung kommt bei 130° in's Sieden, und entwickelt reinen Aether und sehr wenig Alko-

hol. Bei dieser Temperatur kocht die in der Mischung enthaltene wasserhaltige Schwefelsäure *nicht*, es kann kein Wasser, oder nur eine geringe, der Tension der mit 4 Atomen Wasser verbundenen Schwefelsäure entsprechende Menge übergehen. In demselben Grade aber, wie Aether übergeht, steigt die Temperatur, und in einem gewissen Zeitpunkt erreicht diese den Siedepunkt der verdünnten Schwefelsäure, es geht alsdann mit dem Aether Wasser über.

Wenn aber Wasser und Aether im Entstehungsmomente mit einander zusammentreffen, so verbinden sich beide zu Weingeist; in dem gleichzeitigen Uebergehen von Wasser und Aether liegt also hier ein Widerspruch; es ist klar, dafs in demselben Moment, wo sich in der Mischung Aether gebildet hat, nicht gleichzeitig Wasserdampf entstehen kann. Die Ursache liegt ganz nahe. Denken wir uns in der Flüssigkeit irgend eine Stelle, wo Aether frei wird, so haben wir in der unmittelbarsten Umgebung des Aethers Schwefelsäurehydrat, welches auf den Aether nicht wirkt. An dem Ort in der Flüssigkeit, wo die Weinschwefelsäure sich zerlegt, entsteht in einem und demselben Zeittheilchen Aether und Schwefelsäurehydrat, welches letztere erst bei 316° siedet, und die bei der Temperatur der kochenden Mischung kein Wasser abgiebt, sondern sich im Gegentheil alles freien oder gebundenen Wassers in der Umgebung mit grofser Kraft zu bemächtigen sucht; an dieser Stelle kann sich also kein Wasserdampf bilden; dieser entsteht erst dann, wenn der Aetherdampf, welcher die Temperatur besitzt, bei welcher die in der Mischung enthaltene verdünnte Schwefelsäure siedet, durch diese Flüssigkeit in die Höhe steigt.

Aus diesem Grunde mufs die Aethermischung bei der Bereitung des Aethers fortwährend und so stark als möglich sieden, denn im entgegengesetzten Fall bildet sich kein Aether.

Die Temperatur der Aethermischung steigt fortwäh-
nd bis auf 167°, und bei diesem Wärmegrad tritt erst
ersetzung ein.

Das Steigen der Temperatur läfst sich leicht erklä-
n, wenn man beachtet, dafs, nach Maafsgabe, als auf
r einen Seite Aether hinweggegangen ist, auf der an-
r Schwefelsäurehydrat entsteht, das sich in dem Was-
rgehalt der übrigen Schwefelsäure theilt; es entsteht im-
er concentrirtere Schwefelsäure, deren Siedepunkt fort-
ihrend zunimmt.

Denken wir uns die Hälfte der Weinschwefelsäure
rlegt, und setzen wir voraus, dafs kein Wasser weg-
gangen sey, so haben wir das erste Schema in folgen-
s zu verändern.

Weinschwefelsäure		
1 At. Schwefelsäure $+\frac{1}{2}$ Alkohol		
$+\frac{1}{2}$ Wasser		freier Alkohol.
2 At. Schwefelsäure		
5 At. Wasser		
$+1$ At. Alkohol		

Wir hätten demnach in der Mischung 5 At. Was-
r $+\frac{1}{2}$ Atom, welches letztere von dem in Aether und
asser zerlegten Alkohol herstammt.

Aus den früher angeführten Versuchen ergiebt sich
er, dafs eine mit 3 At. Wasser verdünnte Schwefel-
ure erst bei einer Temperatur von 163° siedet; man
nn, ohne einen grofsen Fehler zu begehen, schliefsen,
fs bei anfangender Zersetzung des Aethergemisches, bei
7° bis 180°, Weinschwefelsäure auf der einen Seite
d kochende Schwefelsäure mit 2 At. Wasser gegensei-
auf einander wirken.

Ich habe in der Betrachtung der Aetherbildung in
m gegebenen Beispiel die Hälfte des verwendeten Al-
hols (1 Atom) als ganz unthätig angenommen, es ge-
hah nur aus dem Grunde, um die Erklärung nicht zu

compliciren, denn dieser Alkohol tritt fortwährend in Wechselwirkung mit der Schwefelsäure, und liefert für seinen Theil eine gleiche Menge Aether.

Es ist mir auffallend vorgekommen, dafs eine Mischung von gleichen Gewichtstheilen Weingeist von 85 Proc. und Schwefelsäure, worin also 2 At. Alkohol mehr vorhanden sind, als nöthig wäre, um mit aller Schwefelsäure Weinschwefelsäure zu bilden, dessen ungeachtet erst bei 112° bis 124° in's Sieden kam, während, wenn der Alkohol unverbunden in dem Gemisch enthalten gewesen wäre, der Siedepunkt niedriger als 100° hätte seyn müssen: Es ging nämlich daraus hervor, dafs nicht allein concentrirte Schwefelsäure, sondern auch eine ziemlich wasserhaltende, die Fähigkeit besitzen müsse, bei irgend einer Temperatur Weinschwefelsäure zu erzeugen. Dieser Vermuthung entsprach der Versuch vollkommen.

Es wurde zu Mischungen von 49 Grm. Schwefelsäurehydrat und 18 Grm. Wasser (1 Atom wasserfreie Säure auf 3 At. Wasser), von 49 Grm. Schwefelsäure und 27 Grm. Wasser (1 At. wasserfreie Säure auf 4 At. Wasser) zu jeder eine unbestimmte Quantität Alkohol zugesetzt, bei gewöhnlicher Temperatur entstand keine Weinschwefelsäure, wurde aber die Mischung bis zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Baryt alsdann neutralisirt, so zeigte es sich, dafs die Flüssigkeit eine reichliche Menge weinschwefelsauren Baryt enthielt, dessen Menge in beiden Mischungen von der Quantität kaum verschieden war, welche durch concentrirte Schwefelsäure und Alkohol erhalten wird.

Wenn aber, so wie in diesen Versuchen, eine mit 4 At. Wasser verbundene Schwefelsäure, mit Weingeist erhitzt, Weinschwefelsäure bilden kann, so ist ganz klar, dafs auf der andern Seite eine gewisse Portion verdünnter Schwefelsäure entstanden seyn mufs, welche mehr wie 4 Atome Wasser enthält. Nehmen wir an, es sey Schwefelsäure mit 5 At. Wasser entstanden, so wird ein sol-

ches Gemisch bei 118° bis 120° sieden, bei einer Temperatur, bei welcher die Weinschwefelsäure sich noch zerlegt.

Es wird bei fortgesetztem Sieden nur Wasser und überschüssiger Alkohol übergehen, und diefs wird so lange dauern, bis die Schwefelsäure 1 At. Wasser verloren hat, so dafs jetzt in der Mischung Schwefelsäure mit 4 At. Wasser enthalten ist, welche erst bei 136° bis 141° siedet. Von diesem Zeitpunkte an, wo die Mischung eine Temperatur von 124° bis 127° annimmt, geht kein Wasser mehr über, sondern Aether. Bei höherer Temperatur kommt mit dem Aether wieder Wasser, bis dafs zuletzt Zersetzung eintritt.

Aus dem Verhalten des Weingeistes zu Schwefelsäure, die mit 3 und 4 Atomen Wasser verbunden ist, ergiebt sich nun die Ursache, warum in einer Mischung von Weingeist mit concentrirter Schwefelsäure die Menge von Weinschwefelsäure zunimmt, wenn sie bis zum Sieden oder bis zu einem gewissen Grade erhitzt wird.

Bei der Mischung von concentrirter Schwefelsäure mit Alkohol von 85 Proc., und zwar mit überschüssigem Alkohol, entsteht einestheils Weinschwefelsäure und auf der andern Seite wasserhaltige Schwefelsäure mit 3 oder 4 At. Wasser; bei dem Erhitzen der Mischung bis zum Sieden entsteht, durch die Einwirkung des überschüssigen Alkohols auf die vorhande newasserhaltige Schwefelsäure, eine neue Quantität Weinschwefelsäure, das hierdurch abgeschiedene Wasser tritt entweder in die Schwefelsäure mit 4 At. Wasser oder wird von der Weinschwefelsäure als Hydratwasser in Beschlag genommen. Die Mischung werde nun fortwährend im Sieden erhalten, so ist klar, dafs bei jeder Portion Aether, die weggeht, eine entsprechende Menge Schwefelsäurehydrat frei wird, die sich in dem Wasser der verdünnten Schwefelsäure theilt, und diese, welche mehr wie 4 At. Wasser enthielt, in Schwefelsäure mit 3 oder 4 At. Wasser zurückführt; mit der

letzteren kommt aber fortwährend der freie Alkohol in Berührung, und es entsteht auf Kosten desselben wieder eine entsprechende Menge Weinschwefelsäure, so daſs nach und nach aller freie Alkohol in Aether verwandelt wird.

Es versteht sich von selbst, daſs bei einem überwiegenden Verhältniſs von Alkohol der Siedepunkt der Mischung abnimmt, und daſs zuerst der Ueberschuſs desselben unverändert, alsdann Wasser und zuletzt Aether destillirt; so lange bloſs Alkohol und Wasser übergeht, steigt der Siedepunkt der Mischung nicht höher als 100° bis 118°, bei welcher Temperatur noch kein Aether gebildet wird.

Es bedarf nun, wie ich glaube, keiner besonderen Erläuterung mehr hinsichtlich desjenigen Verfahrens zu Darstellung des Aethers, bei welchem in die kochende Aethermischung fortwährend Alkohol nachflieſst, denn die Erklärung fällt mit der vorhergehenden zusammen, wo in dieser Mischung freier Alkohol vorausgesetzt wurde, das ursprüngliche Verhältniſs bleibt nämlich ungeändert. Wenn man so viel Schwefelsäure mit Alkohol mischt, daſs in der Mischung ein Theil der Schwefelsäure mit weniger als 3 At. Wasser verbunden ist, z. B. bei einem Verhältniſs von 5 At. Schwefelsäure (4 Theile) auf 1 At. Alkohol (1 Gewichtstheil), so steigt die Temperatur der Mischung beim Sieden bis auf 170° bis 180°, und durch die gegenseitige Einwirkung des in der Weinschwefelsäure enthaltenen Alkohols auf die Schwefelsäure entsteht ölbildendes Gas und schweflige Säure.

Es ist im Grunde gleichgültig, in welchem Verhältniſs Schwefelsäure und Alkohol genommen wird; nur ein Ueberschuſs von Schwefelsäure kann hier schaden. Wenn die Mischung eine Zeit lang im Kochen war, so destillirt der Ueberschuſs von Wasser und Alkohol zuerst, und in dem Moment, wo Aether erscheint, enthält die Mi-

schung neben Weinschwefelsäure, Schwefelsäure, die mit 1 At. Wasser verbunden ist.

Ich habe übrigens kaum zu berühren, dafs derjenige Körper, den wir schwefelsaures Weinöl nennen, eine neue und gründliche Untersuchung verlangt, in jedem Fall ist es ein Zersetzungsproduct des Alkohols.

Das gewöhnliche Weinöl, was den Aether begleitet, scheint mehr vom Fuselöl des Weingeistes herzustammen, als vom Weingeist selbst; es bietet, was seine Eigenschaften und Zusammensetzung betrifft, so viel Verschiedenheiten von dem flüssigen Kohlenwasserstoff aus dem sogenannten schwefelsauren Weinöl (durch trockene Destillation von weinschwefelsaurem Kalk erhalten) dar, dafs sie kaum mit einander verwechselt werden können.

Nachtrag [1]). Die Zersetzung des Oxaläthers verdient übrigens (S. 334) zum Gegenstand besonderer Versuche gewählt zu werden, was in dem gegenwärtigen Fall nicht meine Absicht seyn konnte. Wenn man nämlich sich dazu eines durch Kalk und geschmolzenen Kalihydrat ausgetrockneten Ammoniakgases bedient, was von Dumas und Boullay nicht angewendet worden ist, so bleibt die Zersetzung von wasserfreiem Oxaläther unvollständig. Es bildet sich wohl eine kleine Quantität Oxamid, aber neben demselben bemerkt man die Entstehung eines neuen Ammoniaksalzes, ähnlich dem ätherschwefelsauren Salze. Der gröfste Theil des Oxaläthers bleibt unverändert, und wenn man selbst die Wirkung des Ammoniakgases durch die Wärme unterstützt, so vermehrt sich die Menge dieses Productes nicht. Die entstandene trockene Masse schmilzt zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, auf welcher das gebildete Oxamid schwimmt; nach

1) Vom Hrn. Verfasser während des Druckes dieser Abhandlung eingesandt. P.

und nach verflüchtigt sich das neue Salz, während das Oxamid zurückbleibt. Mit dem ätheroxalsaurem Ammoniak destillirt zu gleicher Zeit Oxaläther mit über, und da diese Verdampfung in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniakgas vor sich geht, so scheint daraus hervorzugehen, dafs beide nur dann eine Wirkung auf einander äufsern, wenn Wasser oder Alkohol mit wirkt. Die Bildung des ätheroxalsauren Salzes scheint mir in der That darauf zu beruhen, dafs dem Oxaläther noch eine kleine Portion Alkohol beigemischt war. Denn wenn man reinen Oxaläther in absoluten Alkohol bringt, der vorher mit trocknem Ammoniakgas gesättigt worden ist, so bildet sich kein Oxamid, die Flüssigkeit bleibt klar, und bei dem Abdampfen derselben erhält man eine Menge schön krystallisirtes ätheroxalsaures Ammoniak.

Dieses Salz ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, aus beiden durch Abkühlen ohne Veränderung krystallisirbar. Kalk und Alkalien entwickeln daraus Ammoniak, indem sich ätheroxalsaure Salze dieser Base bilden; es schmilzt bei sehr gelinder Wärme, seiner leichten Schmelzbarkeit wegen läfst es sich leicht destilliren, es entwikkelt sich dabei kein Ammoniak und man bemerkt keine Anzeichen einer Zersetzung.

Ich habe kaum nöthig hinzuzufügen, dafs die Entstehung dieses Salzes keinen Einflufs auf die Theorie haben kann, die ich zu entwickeln im Begriff bin, zusammengesetzt aus Oxaläther und oxalsaurem Ammoniak läfst sich seine Bildung im Gegentheile sehr leicht erklären; es genügt bewiesen zu haben, dafs der Haupteinwurf gegen die neue Theorie, nämlich die Verbindung von Oxalsäure, ölbildendem Gas und Ammoniak, so wie sie von Dumas und Boullay beschrieben worden ist, nicht existirt, und dafs das neue Salz mit den Eigenschaften, die man aus der so eben gegebenen Beschreibung entnehmen kann, diesen Chemikern eben so unbekannt geblieben ist, als wie die Erzeugung des Oxamids.

LXIII. *Ergebnisse neuer Versuche über die Zusammendrückbarkeit des Wassers; von J. C. Oersted.*

(Ein vom Hrn. Verfasser übersandter, aus der *Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger etc.* genommener vorläufiger Bericht. — Die Resultate der früheren Arbeiten des Hrn. Verfassers über den vorliegenden Gegenstand finden sich in diesen Annal. Bd. IX S. 603, und Bd. XII S. 158 und 513.)

Oersted hat seine Versuche über die Zusammendrückbarkeit des Wassers weiter fortgesetzt. Obschon die Uebereinstimmung seiner Versuche mit denen ausländischer Physiker über denselben Gegenstand wesentlich nichts zu wünschen übrig läfst, so giebt es doch einige Punkte in dieser Untersuchung, welche eine fortgesetzte Bearbeitung verdienen. Einer derselben besteht darin, dafs das Wasser desto weniger zusammengedrückt werde, je wärmer es ist. Hierüber haben wir aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts ein Paar Versuche von Canton, die schon durch Oersted's frühere Erfahrungen bestätigt wurden; allein der Zusammenhang dieser Eigenthümlichkeit des Wassers mit andern Naturgesetzen bedurfte noch einer näheren Untersuchung. Diese ist nun von Oersted mittelst einer Reihe von Versuchen ausgeführt, deren numerische Resultate von der Art sind, dafs sie das Abweichende verlieren, wenn man annimmt, dafs für jeden auf das Wasser ausgeübten Atmosphärendruck eine Wärmeentwicklung von $\frac{1}{40}$° C. stattfinde. Dafs dieser Wärmegrad wieder verschwindet, wenn der Druck aufhört, versteht sich von selbst. Da die Ausdehnung des Wassers für jeden neu hinzukommenden Wärmegrad gemäfs derjenigen Temperatur, welche es schon besitzt, sehr verschieden ist, so begreift man leicht, dafs die bei

der Zusammendrückung entwickelte Wärme den Betrag der Zusammendrückung einen gewissen Schein von Unregelmäfsigkeit verleihen müsse.

Bei der Temperatur, bei welcher das Wasser am dichtesten ist, wird es durch eine kleine Erhöhung oder Erniedrigung dieser Temperatur am wenigsten ausgedehnt. Bei dieser Temperatur wird also der Betrag der Zusammendrückung des Wassers fast gar nicht durch den Einflufs entwickelter Wärme abgeändert. Hinsichtlich des Wärmegrades, bei welchem das Wasser am dichtesten ist, weichen zwar die Bestimmungen verschiedener Experimentatoren von einander ab; doch kommen sie sämmtlich darin überein, ihn ein wenig über oder unter 4° C. zu setzen, und die vollendetsten Untersuchungen scheinen ihn auf 3°,75 C. festzustellen. Bei diesem Wärmegrad geben die Versuche den Betrag der Zusammendrückung für einen Atmosphärendruck von 28 franz. Zollen Quecksilber gleich 46,77 Millionteln vom Raum des zusammengedrückten Wassers.

Bei 10° C. dagegen dehnt sich das Wasser bei einem Grad Temperaturerhöhung um 84 Milliontel aus; eine Erwärmung um $\frac{1}{40}$° giebt also eine Ausdehnung von 2 Millionteln, und daher ist der Betrag der scheinbaren Zusammendrückung nur 46,77 — 2 = 44,77 Milliontel. Bei 16° C. giebt ein Grad Erwärmung eine Ausdehnung von 160 Millionteln, $\frac{1}{40}$° C. wird also 4 Milliontel geben, und mithin beträgt die scheinbare Zusammendrückung des Wassers nur 42,77. Bei 20° beträgt diese Verminderung 5 Milliontel, bei 24° schon 6.

Beim Erkalten unter 3°,75 C. wird das Wasser, wie bekannt, ausgedehnt. Bei 0° wird eine Erwärmung von $\frac{1}{40}$ C. eine Zusammenziehung von 1,5 Milliontel hervorbringen, so dafs die scheinbare Zusammendrückung hier 46,77 + 1,5, also über 48$\frac{1}{4}$ Milliontel betragen wird. Eine grofse Reihe von Versuchen, worin die ganzen Zahlen, welche die Uebersicht erleichtern, selten vorkom-

men, gaben immer Zahlen, welche sich im hohen Grade den berechneten näherten.

Darf man annehmen, daſs das Glas beim Zusammendrücken eine gleiche Temperaturerhöhung wie das Wasser erfährt und bei Aufhörung des Druckes wiederum verliert, und setzt man die Längenausdehnung des Glases für 1° C. gleich 9 Millionteln, die körperliche also gleich 27 Millionteln, so giebt $\frac{1}{40}$° C. Erwärmung eine Volumvergröſserung des Glases =0,675 Millionteln. Um so viel würde also dieser Umstand die scheinbare Zusammendrückung des Wassers gröſser als die wirkliche machen, doch bei allen Graden um gleich viel. Die wahre Zusammendrückung des Wassers für einen Atmosphärendruck würde also ungefähr 46,095 Milliontel betragen. In den Brüchen der Milliontel können übrigens, der Natur dieser Versuche gemäſs, leicht Fehler von einem Zehntel vorkommen, so daſs man vielleicht am besten thut, wenn man sich an die ganze Zahl, 46 Milliontel, hält.

Diese Vorstellung von dem Einfluſs der Wärme bei obigen Versuchen wird noch dadurch bestätigt, daſs der Betrag der scheinbaren Zusammendrückung des Wassers in Flaschen oder Cylindern von Blei oder Zinn gröſser ist als in Flaschen von Glas, ziemlich nahe im Verhältniſs der Ausdehnung dieser Metalle durch die Wärme.

Man könnte meinen, die Zusammendrückung des Glases und der Metalle habe hier einen bedeutenden Einfluſs. Man hat nämlich geglaubt, die kubische Zusammendrückbarkeit der Körper lieſse sich ableiten aus der Verlängerung oder Verkürzung, die ein Stab von derselben Materie erfährt, wenn er von einem Gewicht gezogen oder gedrückt wird; und man hat aus solchen Versuchen schlieſsen wollen, die kubische Zusammendrükkung des Glases durch das Gewicht Einer Atmosphäre betrage 1,65 Milliontel. Aus ähnlichen Versuchen könnte man schlieſsen, daſs die kubische Zusammendrückung des Bleis mehr als 30 Milliontel betrage.

Schon vor einigen Jahren hat Oersted gezeigt, daſs die Zusammendrückung des Wassers in Flaschen von verschiedenen Metallen zu Ergebnissen führt, die mit solchen Vorstellungen nicht übereinstimmen [1]). Diesen Erfahrungen hat er eine neue Klasse von Versuchen hinzugefügt. Er benutzt dazu einen Glascylinder, der am unteren Ende zugeschmolzen ist, und am oberen offenen Ende einen eingeschliffenen Stöpsel aufnimmt, welcher durchbohrt und mit einem Glasrohr versehen ist, wie die Flasche, worin man die Zusammendrückbarkeit des Wassers zu ermitteln pflegt. Benutzt man nun den Cylinder erst zu diesen Versuchen, füllt ihn dann gröſstentheils mit einer ihrem Volume nach durch Wägen in Wasser genau bestimmten Glas- oder Metallmasse, und den übrigen Raum darauf mit Wasser, dessen Gewicht bekannt ist, so kann man durch Versuche von gleicher Art, wie die über die Zusammendrückung des Wassers, die der festen Körper ausmitteln. Alle diese Versuche haben die Zusammendrückung fester Körper so klein gegeben, daſs man den Betrag derselben schwer von den unvermeidlichen Fehlern dieser Versuche sondern kann.

Es könnte leicht scheinen, als ob diese Versuche in Widerspruch kämen mit einem mathematischen Beweise; denn der berühmte Mathematiker Poisson hat aus den Versuchen über die linearen Ausziehungen oder Zusammendrückungen der Körper eine Formel für die kubische Zusammendrückung abgeleitet, durch die man Gröſsen bekommt, welche in gewissen Fällen 20 bis 30 Mal gröſser sind, als die aus Oersted's Versuchen hervorgehenden. Dieſs streitet indeſs nicht gegen die Mathematik, sondern zeigt nur, daſs die Voraussetzungen über die innere Beschaffenheit der Körper, von denen der geehrte französische Chemiker ausging, nicht vollkommen richtig seyn können.

Bei diesen neusten Versuchen gebrauchte Oersted

1) Annalen, Bd. XII S. 513. P.

ein verbessertes Verfahren zur Messung des Luftvolums, welches als Kraftmesser angewandt wird. Die Vorrichtung besteht in einer oben verschlossenen Glasröhre, die in einer gewissen Entfernung von dem geschlossenen Ende in eine engere Röhre ausgezogen ist, und deren offenes Ende eine enge Röhre mit Maafsstab hat. Der verengte Theil hat ein Zeichen, bis wohin jedesmal die zusammengedrückte Luft reichen soll. Diefs giebt den Beobachtungen eine gröfsere Genauigkeit als mit einer überall gleich weiten Röhre; die untere Röhre mit dem Maafsstabe zeigt jede Wärmeveränderung und jeden möglichen Luftverlust an.

LXIV. *Berechnung der in der Umgegend von Wien angestellten Beobachtungen über die Temperatur artesischer Brunnen;*
von Hrn. Spasky.
(Zögling des pädagogischen Instituts in St. Petersburg.)

In der Zeitschrift von Baumgartner und Ettingshausen sind im 8. Bde. 3. Hefte Beobachtungen über die Temperatur der artesischen Brunnen, die sich in der Umgegend von Wien befinden, mitgetheilt worden. Arago hat schon längst darauf aufmerksam gemacht, dafs die artesischen Brunnen besonders geeignet sind, die Zunahme der Temperatur der Erde nach der Tiefe zu beweisen; die nachstehende Rechnung wird uns zeigen, dafs sie auch die *Gröfse* dieser Zunahme mit grofser Genauigkeit geben.

Die Beobachtungen selbst sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tiefe des Brunnens Wiener Fuſs.	Temperatur R.	Wassermenge in 24 St. Eimer.	Tiefe des Brunnens Wiener Fuſs.	Temperatur R.	Wassermenge. in 24 St. Eimer.
138	9°,4	254	90	9°,2	196
150	10 ,5	108	166	9 ,5	411
150	10 ,0	60	48	10 ,0	43
240	11 ,2	66 (1)	63	10 ,0	30
78	9 ,3	62 (1)	60	9 ,9	86
234	11 ,0	1080	96	10 ,3	22
90	9 ,0	96	60	9 ,9	90
108	9 ,3	1661	144	9 ,3	109
108	9 ,3	1728	108	9 ,3	240
108	9 ,0	360	189	10 ,3	46
90	10 ,5	80 (1)	102	10 ,2	46
102	9 ,3	288	60	10 ,2	360
114	9 ,2	245	162	10 ,0	103
90	9 ,0	206			

Um diese Beobachtungen zu berechnen, wurde erst aus jeder derselben folgende Gleichung construirt:

$$T = A + ax,$$

in welcher T die beobachtete Temperatur, A die (unbekannte) Temperatur an der Oberfläche, a die Tiefe und x die Zunahme der Temperatur für 1 Fuſs Tiefe bedeuten. Da aber der Werth jeder Beobachtung besonders von der Menge Wasser abhängt, die jeder Brunnen in 24 Stunden liefert, so wurde noch jede Gleichung mit dieser Wassermenge multiplicirt. Die Gleichungen erhielten so folgende allgemeine Gestalt:

$$mT = mA + max,$$

wo m die in 24 Stunden gelieferte Wassermenge bedeutet. Man erhält so eben so viel Gleichungen als Beobachtungen, und diese Gleichungen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate combinirt; dabei wurden die Beobachtungen, die sich auf hepatische Quellen beziehen, nicht mit benutzt.

Ich erhielt so folgende Werthe:

1) Hepatisch.

$$A=8{,}0311$$
$$x=0{,}0117716$$

Mittlerer Fehler von A 0,08601

Mittlerer Fehler von x 0,00065.

Die mittlere Temperatur der Luft in Wien ist bekanntlich 8°,2 R.

Der eben gefundene Werth von x giebt 85 Fufs Wiener Zunahme in der Tiefe für jeden Octogesimalgrad oder etwas weniger als 27 Meter.

LXV. *Notiz über Elektromagnete. Aus einem Schreiben des Hrn. Baumeisters M. H. Jacobi.*

Königsberg, 10. Jan. 1834.

— Ew. Wohlgeboren erlaube ich mir behufs einer gefälligen Aufnahme in Ihre Annalen ganz ergebenst mitzuzutheilen, dafs eine ähnliche, wie die von W. Ritchie (Annal. Bd. XXIX S. 467) bemerkte Erscheinung, mir bei elektromagnetischen Intensitätsversuchen, die ich nach der Methode der Ablenkungen im November vorigen Jahres anstellte, sehr störend gewesen ist. Wenn nämlich der eine Schenkel eines elektromagnetischen Hufeisenmagnets z. B. nordpolar erregt wurde, so behielt derselbe, nach Aufhebung der Verbindung mit der Kette, einen schwachen Grad von Nordpolarität bei; wurde dieser Schenkel nun durch Umlegen des Gyrotropen südpolar erregt, so trat gewöhnlich, nach Aufheben der Verbindung mit der Kette, die Nordpolarität mit demselben Intensitätsgrade wieder hervor. Die Zeit des Verweilens im Kreise der Kette und die Stärke der Erregung bedingten Modificationen, die sich aber alle durch die verschiedene Coërcitivkraft der Stahladern genügend erklären lassen, die selbst im sorgfältigst behandelten Eisen noch vorhanden

sind. Die Versuche selbst wurden mit einem Hufeisen angestellt, dessen Schenkel 5″½ von einander abstehen, und das aus einer 1″½ dicken, 30″ langen cylindrischen Stange sehr weichen Eisens gefertigt war. Jeder Schenkel ist auf 8″ Länge mit einer dreifachen Spirale von geglühtem 1‴½ dicken Eisendraht umgeben. Die Windungen liegen dicht neben einander, und sind nur durch einen dünnen Firnifs isolirt. Das Hufeisen selbst ist mit diesem Firnifs (bekannt unter dem Namen »Soldatenlack,« und zu solchen Zwecken unschätzbar) überzogen und dann mit Seidenzeug bedeckt; auf eben die Weise sind auch die verschiedenen Lagen von einander getrennt. Die Enden der Drähte sind so mit einander verbunden, dafs der Strom jede der drei Lagen jedes Schenkels besonders durchläuft, sich also sechs Mal theilt. Das Maximum der Tragkraft war bis jetzt 250 Pfund; dieselbe war aber viel geringer, wenn man die Verbindung der Drähte so herstellte, dafs der Strom sich nur drei Mal theilte.

Noch erlaube ich mir in Bezug auf den von Ew. Wohlgeboren (Annal. Bd. XXIX S. 477) ausgesprochenen Wunsch hinzuzufügen, dafs ich gegenwärtig einen Apparat anfertigen lasse, um Versuche im Grofsen über den mechanischen Effect anzustellen, den man durch die elektromagnetische Erregung im weichen Eisen erlangen kann. Es scheint mir, dafs dieser Gegenstand dazu geeignet sey, die Aufmerksamkeit der Physiker und Techniker auf sich zu ziehen. —

LXVI. *Das Mercaptan, nebst Bemerkungen über einige neue Producte aus der Einwirkung der Sulfurete auf weinschwefelsaure Salze und auf das Weinöl; von W. C. Zeise.*

(Uebersandt vom Hrn. Verfasser in einem besonderen Abzug aus den *Kongelige Danske Videnskabers Selskabs Skrifter* (*Kjöbenhavn* 1834.)

Der ölige Körper, welchen ich vor einigen Jahren Gelegenheit hatte unter dem Namen *Säure des rothwerdenden Salzes* zu beschreiben [1]), ist eine Verbindung von Schwefel mit Kohlenstoff und Wasserstoff; und wiewohl es an einer ihm vollkommen entsprechenden Sauerstoffverbindung mangelte, so schien man doch berechtigt zu seyn (wie man sich auch die Elemente H^2CS^3 geordnet denken mochte) den Schwefel in dieser Verbindung als einen Stellvertreter des Sauerstoffs zu betrachten.

In Betracht des Parallelismus zwischen den Sauerstoff- und Schwefelverbindungen der Metalle ward es dann ein natürlicher Gedanke, dafs es möglicherweise auch eine zahlreiche Menge Verbindungen zwischen Kohlenwasserstoff und Schwefel gäbe, die den Sauerstoffverbindungen jenes Stoffs entsprächen, und deren Kenntnifs vielleicht über die Zusammensetzungsweise der sauerstoffhaltigen, sogenannten organischen Verbindungen Aufschlufs geben könnten. Einige Erscheinungen, welche ich später bei schwefelhaltigen Naturproducten, *Teufelsdrecköl*

1) Meine Abhandlung über die Wirkung zwischen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak u. s. w. in den *Kgl. Danske Vidensk. Selskabs Naturvidenskab. og mathem. Afhdl. 2den D., S.* 107. (Eine Uebersetzung dieser Abhandlung findet sich in Schweigger's Journal (1824) Bd. XLI S. 98 und 170. *P.*)

und *Knoblauchöl* (wovon bei einer anderen Gelegenheit) gaben mir eine neue und nähere Veranlassung, eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand zu unternehmen.

Nachdem ich bei diesen, ohne deutliche Resultate, gesucht hatte, verschiedene Metallsulfurete successiv mit Chlorwasserstoffäther, Chloräther, dem schweren Salzäther, oder, nach Döbereiner [1]) mit einer Verbindung von Salzsäure und Weingeist, oder mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Weingeist, oder mit Aetherrückstand in Wechselwirkung zu bringen, versuchte ich endlich auch glücklicherweise das *schwere* oder *schwefelsäurehaltige Weinöl.*

Die gewöhnliche Vorstellung, nach der dieser Stoff ein wasserhaltiger schwefelsaurer Kohlenwasserstoff ist, so wie die Leichtigkeit, mit welcher derselbe unter gewissen Umständen zersetzt wird, liefs hier stark die gewünschte Wirkung vermuthen. Und diese zeigte sich auch bald, als ich das Oel mit einer weingeistigen oder wäfsrigen Auflösung von gesättigtem Schwefelkalium behandelte, in sofern nämlich sich dabei, *ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff*, ein Kalisalz und ein neues schwefelreiches Oel bildete. Späterhin fand ich, dafs schwefelweinsaure Salze sich im Wesentlichen eben so verhielten, und bei der darauf folgenden Anwendung von auflöslichen Sulfureten verschiedenen Grades, so wie von Hydrosulfureten, erhielt ich zum Theil mehre neue Schwefelverbindungen.

Die Untersuchung hat sich also ziemlich bedeutend ausgedehnt, und ich habe sie noch nicht in allen ihren Theilen so aufgeklärt als ich hoffe es thun zu können. Am Ausführlichsten habe ich bisher die neue Schwefelverbindung untersucht, welche hauptsächlich bei der Wirkung zwischen Hydrosulfureten und schwefelweinsauren Salzen entsteht, und vorzügliche Aufmerksamkeit zu verdie-

1) Schweigger's Journal (1831), Bd. LXI S. 377.

nen scheint, unter andern wegen ihres Verhaltens zu gewissen Metalloxyden und Chloriden. Dieser Stoff, für welchen ich aus einem später anzugebenden Grunde den Namen *Mercaptan* gewählt habe, ist dieſsmal mein Hauptgegenstand. Das, was im Allgemeinen die Wirkung zwischen Sulfureten und dem schweren Weinöl oder den weinschwefelsauren Salzen betrifft, so wie die verschiedenen andern neuen Stoffe, will ich hier zum Theil fast nur mit Rücksicht auf das Mercaptan berühren, und mir das Ausführliche für eine andere Abhandlung vorbehalten.

Uebersicht über die Wirkungen weinschwefelsaurer Salze und des schweren Weinöls auf verschiedene Sulfurete.

§. 1.

Setzt man eine hinreichende Menge schweren Weinöls zu einer starken Auflösung von gesättigtem Schwefelkalium (KS^5) oder von Kaliumtrisulfuret (KS^3) in Weingeist, so erhält man nach einigen Minuten eine neutrale Flüssigkeit, aus der sich bald eine groſse Menge weinschwefelsauren Kalis abscheidet, welches, bei Anwendung von KS^5 gemengt ist mit Schwefel, bei Anwendung von KS^3 aber diese Einmengung nicht zeigt. Die abgesonderte Flüssigkeit enthält ein schwefelreiches Oel, welches einen höchst unbehaglichen und anhaftenden lauchartigen Geruch, so wie eine etwas gelbliche Farbe besitzt, schwerer als Wasser ist, gewöhnlich ohne Zersetzung für sich destillirt werden kann, und selbst bei Destillation mit Wasser nur langsam übergeht, mit Weingeist eine Lösung giebt, die auf Zusatz einer Lösung von Bleizucker klar und farblos bleibt; es liefert ferner mit einer Auflösung von Kalihydrat in fast wasserfreiem Weingeist eine Flüssigkeit, welche wenigstens lange stehen kann, ohne etwas abzusetzen, dagegen mit einer Auflösung von Kalihydrat in wäſsrigem Weingeist eine Flüssigkeit, welche nach Verlauf von etwa 48 Stunden einen sehr bedeuten-

den Theil unterschwefligsauren Kalis ($KO + S^2O^2$) absetzt. Für diesen Stoff habe ich den Namen *Thial-Oel* gewählt.

Dieser Stoff entsteht auch bei Anwendung einer wäſsrigen Sulfuret-Auflösung, muſs aber damit, zur Vervollständigung der gegenseitigen Zersetzung, etwas geschüttelt werden; das neue Oel sammelt sich hier gröſstentheils unter der wäſsrigen neutralen Auflösung des weinschwefelsauren Kalis.

War vom schweren Weinöl weniger als zur Zersetzung des Sulfurets nöthig hinzugesetzt worden, so giebt die abfiltrirte Flüssigkeit, wenn man sie erwärmt, eine neue Portion eines Oels, welches in jeder Hinsicht mit dem zuerst erhaltenen einerlei zu seyn scheint, und das weinschwefelsaure Kali verwandelt sich nun in *neutrales schwefelsaures Kali.*

Uebereinstimmend hiermit bekommt man dasselbe Oel und schwefelsaures Kali, wenn man geradezu weinschwefelsaures Kali anwendet und es damit erwärmt. Nimmt man diese Erhitzung in einem Destillationsapparat vor, so geht das entstandene Oel zugleich mit Wasser über, und folglich befreit von dem Schwefel, welcher sich bei Anwendung von gesättigtem Kaliumsulfuret ausscheidet.

Nur in dem Fall, daſs das Thialöl mittelst Erhitzung gebildet wird, habe ich eine Spur von Schwefelwasserstoff beobachtet, aber selbst dann ist diese so gering, daſs sie zufälligen Umständen zugeschrieben werden kann. Vom anhängenden Wasser kann das Thialöl durch Stehenlassen im Vacuo über Kalihydrat befreit werden. Zufolge einer Analyse scheint es hauptsächlich Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel zu enthalten, dann auch Sauerstoff; ich bin aber noch etwas ungewiſs, ob es nicht ein Gemenge von mehren Stoffen ist [1]).

1) Es verdient bemerkt zu werden, daſs unterschwefligsaures Kali bei Destillation mit weinschwefelsaurem Kali ein Oel giebt, welches dem Thialöl wenigstens sehr nahe kommt. Dasselbe fin-

§. 2.

Erhitzt man in einem Destillationsapparat ein Gemenge von *Schwefelbarium* (BaS) und *neutralem weinschwefelsaurem Baryt*, so beginnt die Flüssigkeit bei ungefähr 60° C. trübe zu werden; bei fortgesetzter und etwas verstärkter Wärme verwandelt sie sich bald in einen weifsen, ziemlich dicken Schleim, unter Absetzung einer bedeutenden Menge Schaum; und nun geht in grofser Menge, zugleich mit mehr oder weniger Wasser, ein wasserklarer, dünnflüssiger Körper über, der auf dem mitgefolgten Wasser schwimmt.

Hat man hiebei das Sulfuret und das weinschwefelsaure Salz in dem Verhältnifs angewandt, worin sie gleich viel Barium enthalten oder aequivalent sind, so bleibt nach vollendeter Einwirkung so gut wie reiner schwefelsaurer Baryt zurück. Aller Aether ist so gut wie übergegangen, so wie die Wärme sich der Temperatur 100° C. nähert. Entwicklung von Luft in dem Grade, dafs sie aufgefangen werden könnte, findet zu keiner Zeit statt; nur dadurch, dafs man in die tubulirte Vorlage ein mit Bleiauflösung benetztes Stück Papier einführt, läfst sich während der Destillation eine Spur von Schwefelwasserstoff wahrnehmen. Weder der ätherartige Stoff, noch das mit übergegangene Wasser (selbst wenn man die Destillation bis zur Trockne fortgesetzt hat) enthält Schwefelwasserstoff in solcher Menge, dafs man die Bildung desselben mit Sicherheit für wesentlich halten könnte, eben so wenig zeigt sich eine deutliche Spur von schwefliger Säure.

Wendet man statt des Barytsalzes weinschwefelsaures Kali oder weinschwefelsauren Kalk an, so ist (*mutatis*

det statt bei Anwendung einer Auflösung von Schwefelbarium, zu der eben so viel Schwefel hinzugesetzt ist, als das einfache Sulfuret bereits enthält; aber im letzteren Falle entstehen überdiefs in bedeutender Menge zwei der andern Schwefelverbindungen, von denen in der Folge mehr.

mutandis in Bezug auf den Rückstand) alles wie zuvor; allein das Kalksalz giebt selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine Trübung, versteht sich durch Bildung von Schwefelcalcium. Auch habe ich allen Grund zu der Annahme, dafs das einfache Sulfuret von Kalium oder Natrium dieselbe Wirkung giebt.

Rücksichtlich der Ausbeute an Aether ist es aber mindestens keineswegs gleichgültig, ob man stärkere oder schwächere Auflösungen anwendet. Am gröfsten ist die Menge bei Anwendung von krystallisirtem Schwefelbarium und einer gesättigten Auflösung des Barytsalzes, oder umgekehrt. Dagegen erhält man fast keinen Aether ausgeschieden (obschon das wäfsrige Destillat stark darnach riecht), wenn man fünf bis sechs Mal mehr Wasser, als in gewöhnlicher Temperatur nöthig ist, zur Auflösung genommen hat. Es scheint diefs seinen Grund blofs darin zu haben, dafs der entstandene Aether von einer gröfseren Menge Wasser aufgelöst gehalten wird. — Ich belege hier dieses ätherische Product mit dem Namen: *Aether aus Einfach-Schwefelbarium.*

§. 3.

Gereinigt vom Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit einer etwa gleichen Menge Wasser, und befreit vom Wasser durch Stehenlassen über gröblichem Chlorcalcium (von dem er nichts auflöst), hat dieser Aether unter andern folgende Eigenschaften.

Sein im hohen Grade durchdringender Geruch ist zwar auch lauchartig, aber doch sehr verschieden von dem des Thialöls. Er hat einen nicht unangenehmen, süfslichen, ätherischen Geschmack. Er ist leicht zu entzünden, und verbrennt mit einer theils schwefelblauen, theils feuerrothen Flamme, unter Verbreitung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure. Sein specifisches Gewicht schwankt etwas, fällt aber doch bei 18° C. gewöhnlich auf 0,846. Aufgelöst in etwas Weingeist giebt er mit einer starken weingeistigen Lösung von Bleizuk-

r meistens einen citronengelben krystallinischen Nie-
rschlag, der sich gewöhnlich wiederum löst, wenn man
'eingeist zusetzt, und besonders wenn man die Bleilösung
Ueberschufs nimmt; allein es scheiden sich auf's Neue
ige deutliche gelbe Krystalle von besonders starkem
idenglanz aus. Sind die Auflösungen bis zu einem ge-
ssen Grade verdünnt, so zeigt sich durchaus keine Ver-
lerung. Eigentlicher Aether nimmt ihn in jedem Ver-
tnifs auf. Wasser löst ihn in sehr geringer Menge,
imt aber sowohl Geruch als Geschmack an, die beide
n des Aethers wenigstens sehr gleichen. Sowohl für
i als aufgelöst verhält er sich gegen Probefarben voll-
nmen neutral.

Mit Wasser einer Destillation unterworfen, geht so
wie alles, fast durchweg und sehr leicht über, und das
duct zeigt sich unverändert. Schon bei dieser Destil-
on läfst sich indefs in Bezug auf die Verdampfbar-
t im Anfange und gegen das Ende ein Unterschied
irnehmen. Destillirt man den Aether für sich, so ist
ser Unterschied so grofs, dafs anfangs die Flüssigkeit
schen 70° und 80° C., gegen das Ende aber erst be-
itend über 100° C. siedet.

Unternimmt man diese Destillation so, dafs man das
einer Wärme unter 80° C. Uebergehende für sich
fängt, dann dasjenige, welches, besonders wenn die
irme langsam verstärkt wird, bei 102° übergeht, und
i den Rest, oder hält man nun ein mit der Destillation,
kann man unter andern beobachten, dafs die erste,
ier kleinste Portion, den citronengelben krystallinischen
derschlag in sehr grofser Menge giebt, die andere,
ist unter den günstigsten Umständen, nur in sehr ge-
ger Menge, und die dritte, stets gröfste Portion, un-
keinen Umständen die geringste Spur davon.

Bei vorsichtig wiederholter Destillation der ersten
l zweiten Portion können diese noch weiter getheilt wer-
i, so dafs man zuletzt eine Flüssigkeit erhält, welche

leicht und vollständig bei einer Temperatur von 60° bis 70° übergeht.

Die Menge dieses leicht verdampfbaren, bleifällenden Theils des ursprünglichen ätherischen Products ist etwas verschieden nach gewissen Umständen bei der Destillation des angewandten Gemenges; war indeſs das weinschwefelsaure Salz frei von überschüssiger Säure, so beläuft es sich nach einer Schätzung höchstens auf ein Zwölftel.

§. 4.

Erst wenn man bei der Destillation diesem Grad von Theilung nahe gekommen ist, kann man den Unterschied in dem Geruch recht deutlich wahrnehmen. Er ist indeſs bei beiden Theilen lauchartig und durchdringend, und der Unterschied ist schwierig anders zu beschreiben, als daſs der flüchtigere Theil einen stärkeren und gleichsam mehr ätherischen Geruch besitzt. Dasselbe gilt vom Geschmack. Selbst der weniger flüchtige Theil läſst sich anzünden und giebt dann einen starken Geruch nach schwefliger Säure; aber seine Flamme ist sichtbar röther als die des andern Theils. Der minder flüchtige Theil scheint auch bedeutend weniger unauflöslich im Wasser zu seyn als der andere. Beide sind, sowohl für sich als aufgelöst, indifferent gegen Probefarben.

Was die übrigen chemischen Verschiedenheiten betrifft, so verdient hier hauptsächlich bemerkt zu werden, daſs der leichter verdampfbare, bleifällende Theil *rothes Quecksilberoxyd unter heftiger Wärmeentwicklung, mit Zischen und Sieden, fast augenblicklich in eine weiſse, krystallinische, fettglänzende Masse verwandelt*, während der andere Theil nicht im Mindesten auf dieses Oxyd einwirkt, und daſs ferner der erstere Theil das Kalium, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, unter starker Wärmeentwicklung und mit heftigem Brausen in einen weiſsen salzartigen Körper verwandelt, welcher mit Wasser oder Weingeist schnell eine Lösung giebt, die mit Bleisalzen den citrongelben Körper liefert, und mit Quecksil-

hlorid einen weifsen, im Wesentlichen von gleicher chaffenheit wie der mit dem Oxyd erhaltene; dahin- n der nicht bleifällende Theil, wenigstens bei gewöhn- er Temperatur, wenig oder gar keine Einwirkung auf ium zeigt.

§. 5.

Nimmt man bei der in §. 3 beschriebenen Operation, t des einfachen, doppeltes Schwefelbarium, d. h. eine centrirte Auflösung von jenem Schwefelbarium, worin gehörige Weise eben so viel Schwefel aufgelöst wor- ist, als die Lösung zuvor enthielt, so geht zuerst, mäfsiger Wärme, ein ätherartiger auf Wasser schwim- der Körper über, der in seinem ganzen Verhalten dem dem einfachen Sulfuret erhaltenen Aether gleicht, aber doch von diesem unter anderen darin unterscheidet, s er reicher ist an dem bleifällenden oder quecksilber- denden Theil. Späterhin geht eine weit schwerer flüch- ölige Flüssigkeit über, welche sich gröfstentheils un- dem mitgefolgten Wasser ansammelt. Dieser Stoff cht im Geruch und in andern äufsern Eigenschaften sehr dem zuvor erwähnten Thialöl, dafs er wahrschein- im Wesentlichen dieselbe Schwefelverbindung ist.

§. 6.

Als ich bei Darstellung des Aethers aus dem einfa- n Sulfuret alle Umstände, welche möglicherweise auf schwankende Menge des quecksilberbindenden Theils enem Aether Einflufs haben konnten, aufmerksam erwog, bachtete ich, dafs die Menge desselben etwas gröfser gewöhnlich war in einer Portion, die mit einem durch e Säure verunreinigten Salz bereitet worden war. bereinstimmend hiemit eilte ich zu einem Versuch mit wefelwasserstoff - Schwefelbarium, in der Hoffnung, bei einen Aether zu erhalten, der nur aus diesem, mich züglich interessirenden Stoff bestehe. Diese Vermu- ng bestätigte sich in so weit, als ich jetzt denselben einer unvergleichlich gröfseren Menge erhielt.

§. 7. — Mercaptan.

Von diesem Stoff will ich hier vorgreifend sagen, dafs er eine Verbindung ist von 4 Grundtheilen Kohlenstoff, 12 Grundtheilen Wasserstoff und 2 Grundtheilen Schwefel, und dafs die Verbindung, welche er mit Quecksilberoxyd giebt, aus 1 Grundth. Metall, 4 Grundth. Kohlenstoff, 10 Grundth. Wasserstoff und 2 Grundth. Schwefel besteht. Nach der Vorstellung, dafs das Metall hier wie in den Cyanosulfureten das eine Glied ausmacht und $C^4H^{10}S^2$ das andere, und dafs folglich jener ätherischer Körper ist: $C^4H^{10}S^2+H^2$, nenne ich den vom Quecksilber aufgenommenen Stoff *Mercaptum* (von: *Corpus murcurio aptum*) und den andern Hydro - Mercaptum, oder besser (theils um keine hypothetische Vorstellung mit der Benennung zu verbinden, theils der Kürze halber) *Mercaptan* (d. h. *Corpus mercurium captans*), wobei ich des Wohllauts wegen, das *s* fortfallen lasse.

Diese Benennungen werden Einigen vielleicht anstöfsig seyn, schwerlich aber doch mehr als die Namen *Chloral*, *Picamar*, *Oxamid* u. s. w.; und Die, welche mit dem gegenwärtigen Zustand unserer Vorstellungen über die Zusammensetzungsweisen der hieher gehörigen Stoffe vertraut sind, werden sicher einräumen, dafs solche, ich möchte sagen, unschuldige Namen denen vorzuziehen sind, welche eine Meinung über die eigentliche Natur des Stoffes andeuten. Ich habe den Namen Mercaptan dem Worte Mercaffin vorgezogen, weil diefs Wort in seiner buchstäblichen Bedeutung die unrichtige Vorstellung einschliefst, dafs die chemischen Verbindungen sich auf die Affinität der Stoffe gründen. Des Wohllauts wegen lege ich den Ton auf die letzte Sylbe (Mercap*tum*). — Gegen den Namen Mercaptan kann man unter andern einwenden, dafs es eigentlich das Mercaptum sey, welches das Quecksilber bindet; allein diefs scheint mir von geringer Bedeutung zu seyn. Ich habe diesen Namen den Worten *Hydranthin* und *Tiaethrin* vorgezogen, weil es vielleicht sei-

nen Nutzen haben kann, das erste derselben für Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel im Allgemeinen, und das letztere für eine eigene Hydranthin-Verbindung zu gebrauchen.

§. 8.

Das *Mercaptan* erhält man, wie angeführt, in gröfster Menge bei Anwendung eines alkalischen Hydrosulfurets. Ich beschränke mich daher für jetzt auf die Beschreibung der Darstellung mit einem solchen, und namentlich mit Barium-Hydrosulfuret.

Um von diesem eine hinlängliche starke Auflösung zu erhalten, nimmt man zur Sättigung mit Schwefelwasserstoff eine gesättigte Auflösung von Schwefelbarium, wie man sie erhält, wenn man eine mit heifsem Wasser bereitete Auflösung in einer verschlossenen Flasche erkalten läfst und die Flüssigkeit dann vom krystallisirten Sulfuret abgiefst. Es ist gut, einen Theil der krystallisirten Masse mitfolgen zu lassen, weil diese während der Sättigung mit Schwefelwasserstoff sich auflöst, wenigstens wenn man ab und zu die Flasche mit warmem Wasser umgiebt. Man ermittelt darauf die Stärke der erhaltenen, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Auflösung dadurch, dafs man die Menge des schwefelsauren Baryts bestimmt, welche eine abgewägte Portion bei Zersetzung mit Schwefelsäure giebt. Man wägt darauf das weinschwefelsaure Salz und diese Lösung in einem solchen Verhältnifs ab, dafs letztere etwas mehr als 1 Grundtheil Baryum gegen 1 Grundtheil desselben Metalls in dem Salze enthält [1]). —

1) Bei Bereitung der hieher gehörigen Stoffe habe ich im *Allgemeinen* mehr (in einigen Fällen gar bedeutend mehr) als 1 Grundtheil Sulfuret gegen 1 Grundtheil Salz genommen, so dafs stets ein Theil von jenem unzersetzt zurück blieb, um so desto sicherer die Entstehung desjenigen Stoffs zu verhüten, welchen das weinschwefelsaure Salz bei blofser Erhitzung mit Wasser geben könnte. Wo ich diefs für nöthig fand, untersuchte ich auch zuvor das angewandte weinschwefelsaure Salz durch Verwandlung einer abgewogenen Menge desselben in schwefelsaures Salz.

Die von mir angewandte Auflösung von schwefelwasserstoffsauren Schwefelbarium hatte gewöhnlich eine solche Stärke, dafs 100 Gewichtstheile derselben 15,5 Gewichtstheile schwefelsauren Baryts geben. — Es ist hier gleichgültig, ob man Baryt-, Kalk- oder Kalisalz anwendet, weil nämlich das Calcium-Hydrosulfuret nicht schwer auflöslich ist wie das Sulfuret (s. §. 2). — Am häufigsten habe ich schwefelweinsauren Kalk benutzt. Auf 100 Theile davon habe ich gewöhnlich etwa 565 Theile jener Auflösung vom Hydrosulfuret genommen, was auf 4 Grundtheile Salz ungefähr 5 Grundtheile Hydrosulfuret sind; man *gebraucht* aber bei weitem nicht so viel. — Das Salz wurde, gröblich zerstofsen, in einer Retorte mit der Auflösung übergossen, und dann eine Vorlage angelegt. Man thut wohl, sie stracks mit Eis zu umgeben, und zu Anfange wenigstens mufs man auch für den Austritt der Luft sorgen.

Nach einiger Erwärmung ist das Salz bald aufgelöst; und bei sanft zunehmender Wärme fängt darauf an, immer mehr und mehr Sulfat zu entstehen. Die Masse sondert nun eine bedeutende Menge Schaum ab, und bei einer wohl geleiteten Erwärmung geht der gröfste Theil des Aethers etwa innerhalb 4 bis 6 Stunden über, selbst wenn man mit 500 bis 600 Grammen Kalksalz arbeitet. Nach dieser Zeit thut man wohl, das Destillat abzugiefsen, theils um weniger als sonst den Folgen eines Uebersteigens ausgesetzt zu seyn, theils um die bedeutendste Menge Aether mit möglichst wenig übergegangenem Wasser vermengt zu haben. Es ist jedoch rathsam, die Destillation noch etwas fortzusetzen, und dabei hin und wieder zu untersuchen, ob das Wasser noch Aether absetze. Selbst wenn diefs nicht mehr stattfindet, geht noch lange eine wäfsrige Flüssigkeit über, welche nicht unbedeutend nach Aether riecht und schmeckt, aus welcher man von diesem jedoch schwerlich etwas mit Vortheil abscheiden kann. Dem sogenannten Aufstofsen der Masse ist man

ır wenig ausgesetzt. Allein das besonders zu ge-eiten sehr bedeutende Schäumen erfordert Vor-ıst wenn anfangs die Retorte kaum zu zwei Drit-ler Masse gefüllt war.

ıei entwickelt sich stets Schwefelwasserstoff, von ıch sicher ein Theil auch bei Erhitzung der Auf-es blofsen Hydrosulfurets sich zeigen würde, wes-h nur zu Anfange etwas von ihm aufgefangen kann; allein das mit übergegangene Wasser ist e es scheint während der ganzen Destillation) reich daran. Arbeitet man mit 500 Grm. Kalk-ıält man ungefähr 107 Cubikcentimeter rohen

§. 9.

von der wäfsrigen Flüssigkeit abgeschiedene äthe-örper kann nun auf verschiedene Weise behan-den, je nachdem man das Mercaptan entweder teres vollkommen *rein* zu haben wünscht (wel-aus nur gereinigtem Mercaptid erhalten kann), fs so weit vom indifferenten Theil befreit, als lurch wiederholte Destillationen erreichen läfst hem Zustand ich dasselbe hier *gereinigtes* Mer-ennen will). Im letzten Fall wird das Verfah-etwas verschieden, je nachdem man blofs die ng vom Mercaptan im Auge hat, oder man zu-elegenheit zu erhalten wünscht, Alles zu beob-vas näheren Aufschlufs über die Beschaffenheit ı Products zu geben vermag.

will hier zuerst das letzte Verfahren beschreiben.

§. 10.

schüttelt dabei den rohen Aether mit mehren ı Wasser von etwa dem Volume des Aethers bis sonderte nicht (oder wenigstens höchst unbedeu-salpetersaurem Bleioxyd verändert wird, und mit r einen rein citronengelben Niederschlag giebt; em Falle sich auch gewöhnlich der Aether frei

von Schwefelwasserstoff erweist [1]). Ein Paar Mal habe ich diesen Punkt sehr bald erreicht (in welchem Fall theils die Abkühlung bei der Destillation schwächer als gehörig gewesen seyn mochte, theils die angewandte Auflösung vom Hydrosulfuret vielleicht weniger als gewöhnlich mit Schwefelwasserstoff übersättigt worden war): allein gewöhnlich ist dazu eine sehr oft wiederholte Behandlung mit Wasser erforderlich. Diefs führt stets einen nicht unbeträchtlichen Verlust an Mercaptan herbei, besonders wenn man das Wasser in etwas grofsen Portionen anwendet. Der Aether scheidet sich gewöhnlich von dem beigemengten Wasser bis zu dem Grade ab, dafs er vollkommen klar wird.

Der so erhaltene Aether, welcher, wie der vom Sulfuret und Bisulfuret, farblos ist, gleicht diesem auch sehr im Geruch, wiewohl sich darin auch einige Verschiedenheit findet, unter andern hinsichtlich der Stärke. Aufgelöst in dem 8- bis 10fachen an Weingeist, giebt dieser unrectificirte Aether, mit einer passenden Menge weingeistiger Bleizucker-Auflösung, den citrongelben krystallinischen Niederschlag so reichlich, dafs die Flüssigkeit zu einem ziemlich dicken Schleim gesteht; und er bewirkt jene Verwandlung des rothen Quecksilberoxyds fast mit derselben Heftigkeit wie der flüchtigere kleine Theil des mit einfachem Sulfuret erhaltenen Aethers (§. 4.).

Dessen ungeachtet ist dieser mit *Hydrosulfuret erhaltene Aether* bei weitem noch nicht reines Mercaptan;

1) Bei der Prüfung desselben Aethers auf eingemengten Schwefelwasserstoff (oder, um einen vorsichtigeren Ausdruck zu gebrauchen, auf den Stoff, welcher den schwarzbraunen Niederschlag mit Bleisalz giebt) thut man wohl, die *verdünnte* Bleizuckerlösung in sehr kleinen Portionen hinzuzusetzen; denn setzt man von ihr plötzlich sehr viel hinzu, so entgeht eine Spur jener Einmengung leicht der Aufmerksamkeit, wenigstens wenn man nicht das Gemenge lange genug stehen läfst, wobei nämlich die Flüssigkeit über dem Niederschlag sich nach einiger Zeit mehr oder weniger in's Bräunliche zu ziehen pflegt.

denn wenn man ihn bei einer langsam bis 120° gesteigerten Wärme der Destillation unterwirfst, so ist das Rückständige (welches gewöhnlich dem Maafse nach etwa ein Zehntel beträgt) ohne alle Wirkung auf Quecksilberoxyd, und es zeigt sich auch durch andere Proben ganz entblöfst von Mercaptan. Dazu kommt noch, dafs sich aus dem Destillat durch abermalige Destillationen noch mehr von diesem indifferenten Aether abscheiden läfst, so dafs man zuletzt kaum zwei Drittel vom Volum des rohen Aethers an einem Aether erhält, der bei einer nicht 62° übersteigenden Temperatur unverändert übergeht.

Ob der hier erhaltene kleinere indifferente Theil im Wesentlichen einerlei ist mit dem aus dem einfachen Sulfuret erhaltenen, an Menge stets ohne Vergleichung beträchtlicheren Aether, kann ich noch nicht entscheiden. Nach dem Geruch zu urtheilen, scheint eine Verschiedenheit da zu seyn, und der erstere eine Einmengung von Thialöl zu verrathen [1]).

Um mit Sicherheit den bei angeführter Temperatur übergezogenen Aether ganz wasserfrei zu haben, braucht man ihn nur kürzer oder länger mit Chlorcalcium stehen zu lassen und davon abzugiefsen; ich habe ihn jedoch immer nach dieser Behandlung wieder destillirt. Der so dargestellte Stoff ist beinahe reines Mercaptan, und ich zweifle, ob man durch blofse Rectificationen seiner Reinheit viel näher kommen werde.

1) Ein Paar Mal hatte ich Gelegenheit zu beobachten, dafs der Aether, welcher nicht vollkommen befreit war von dem, was die braune Farbe mit Bleizucker giebt, doch bei Rectificationen eine bedeutende Portion Destillat lieferte, in welcher keine Spur davon entdeckt werden konnte, dagegen aber zeigte sich jetzt der Rückstand ziemlich reich daran. Diefs *scheint* gegen die Erwartung zu seyn, wenn nicht jene Farbe zum Theil von etwas anderem als Schwefelwasserstoff herrührt. Die braune Farbe einer Einmengung von übergespritztem Schwefelbarium zuzuschreiben scheint wegen der vorangegangenen Behandlung mit viel Wasser nicht passend zu seyn.

§. 11.

Das specifische Gewicht dieses blofs durch Rectificationen gereinigten Mercaptans (welches ich gerade zu einem grofsen Theil bei meinen Versuchen angewandt habe) fand ich $=0,845$ bei $+17^{\circ}$ C. Nach einer neuen Rectification bei einer noch niedrigeren Temperatur als bei welcher es erhalten worden war (bei etwa 58°), fand ich bei dem Uebergegangenen so gut wie dasselbe specifische Gewicht. Dafs es noch indifferenten oder nicht metallbindenden Aether enthält, ersieht man deutlich aus seinem Verhalten gegen rothes Quecksilberoxyd und gegen Kalium. Das damit dargestellte Mercaptum-Quecksilber besitzt nämlich, selbst nachdem es längere Zeit bei etwa 100° in geschmolzenem Zustand erhalten worden ist, einen starken eigenthümlichen Geruch, und giebt bei nunmehriger Auslaugung mit Alkohol eine Flüssigkeit, welche sich auf Zusatz von Wasser stark trübt. Mit Kalium giebt es eine Salzmasse, welche, selbst nach längerer Erhitzung bis etwa 100°, bei Auflösung in Wasser einen äther- oder ölartigen Körper absetzt. Von beiden zeigt sich nichts bei Anwendung eines Mercaptans, welches aus gehörig gereinigten Quecksilber-Mercaptid ausgeschieden worden ist.

§. 12.

Statt die Reinigung vom Schwefelwasserstoff vollständig mit Wasser zu bewerkstelligen (und folglich um den bedeutenden Verlust an Mercaptan zu vermeiden) kann man sie gröfstentheils mit Quecksilber-Mercaptid, oder, wenn man will, mit Quecksilberoxyd vornehmen. Aber wenigstens bei Anwendung des letzteren mufs man zuvor den gröfsten Theil des indifferenten Aethers abgeschieden haben. Als ich nämlich bei einem Versuch, zur Fortschaffung des Schwefelwasserstoffs, dem Aether, welcher nur mit einer Portion Wasser geschüttelt und darauf mit etwas Chlorcalcium behandelt worden war, etwas Quecksilber hinzusetzte, nahm diefs zwar nicht eine schwarze, aber

eine grünlichgraue Farbe an, während es zu einer sehr voluminösen Masse aufschwoll. Selbst nach längerem Stehenlassen war die Farbe grünlichgrau, obgleich der darüberstehende Aether noch reich an Schwefelwasserstoff war. Das Ganze wurde nun der Destillation unterworfen, allein das Uebergetriebene enthielt einen nicht unbedeutenden Theil Schwefelwasserstoff, und die schlammige Masse hatte nur eine etwas dunklere, in's Rothe fallende Farbe angenommen.

Die Reinigung vom Schwefelwasserstoff ohne sonderlichen Verlust an Mercaptan geschieht deshalb, wenn man nur das *gereinigte* Mercaptan zu haben wünscht, am Besten folgendermafsen: Zuerst schüttelt man den rohen Aether mit ein Paar Portionen Wasser (unter andern um vor jeder Beimengung übergespritzten Hydrosulfurets ganz sicher zu seyn), läfst ihn dann eine Zeit lang über grob gepülvertem Chlorcalcium stehen, unterwirft ihn nun bei langsam gesteigerter Wärme einer Destillation, bis er bei etwa 112° nur sehr langsam mehr übergeht, schüttelt hierauf das Destillat mit so viel feingeriebenem Quecksilbercaptid, dafs die abgegossene Flüssigkeit wenig oder gar keinen Schwefelwasserstoff mit Bleizucker verräth, unterwirft jetzt das Ganze abermals einer Destillation, bis etwa zu demselben Punkt, und rectificirt endlich dieses Destillat, bis man eine Flüssigkeit erhält, die bei einer Temperatur von etwa 60° unverändert übergeht.

§. 13.

Das *reine* Mercaptan erhält man am leichtesten auf folgende Weise.

Mit dem nach eben beschriebenem Verfahren erhaltenen Destillat, jedoch nach Behandlung desselben mit Chlorcalcium, bereitet man ohne weiteres Quecksilber-

captid. Diefs bewerkstellige ich bei Arbeiten im Grofsen folgendermafsen.

Eine Portion rothen, von unzersetztem Nitrat freien Quecksilberoxyds bringe ich in eine Tubulatretorte, verbinde dieselbe mit einer beinah, aber doch nicht ganz verschlossenen Vorlage, umgebe die Retorte mit Eis, und die Vorlage mit einem Gemenge von Eis und Kochsalz, und stelle den Apparat so, dafs der Retortenhals nur wenig herabneigt. Sobald ich den Apparat für gehörig abgekühlt ansehen kann, giefse ich durch ein auf gewöhnliche Weise gebogenes und ausgeblasenes, im Tubulus der Retorte befestigtes Rohr den Aether ein (zuerst in kleinen Portionen), und sorge dafür, dafs in dem Rohre stets eine zur Absperrung hinreichend hohe Säule von Aether vorhanden ist. Ungeachtet der vorangegangenen Abkühlung, und ungeachtet der angewandte Aether noch reich ist an dem indifferenten Theil, ist doch die Wirkung im Anfange ziemlich heftig. — Wenn man drei bis vier Theile Aether gegen einen Theil Oxyd hinzugesetzt hat, nimmt man den Apparat aus dem Eise. Man hat dann stets auf dem Boden, auch wenn ein grofser Ueberschufs von Aether hinzugesetzt worden ist, etwas unzersetztes Oxyd, zum Theil in einem fest zusammengebackenen Zustand. Davon verschwindet zwar etwas, wenn die Masse eine Zeit lang in gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird; allein man thut doch am besten, die Wirkung möglichst bald durch Umrühren und Erwärmen zu unterstützen. Zu dem Ende stelle ich die Retorte in ein Chlorcalciumbad und erwärme diefs sehr langsam, umgebe aber die Vorlage wiederum mit Eis; und wenn das gebildete Mercaptid sämmtlich geschmolzen ist (was gewöhnlich bei etwa 40° geschieht), halte ich das Oxyd unablässig in Bewegung, wobei wieder eine ziemlich starke Wirkung eintritt. Ist der Tubulus an der Retorte nicht sehr kurz und hält man die Vorlage gut kalt, so verliert man bei dieser Arbeit nicht bedeutend

an Mercaptan. Wenn sich endlich am Boden, zwischen dem schwarzen Schwefelquecksilber, nichts Rothes mehr zeigt, erhitze ich das Ganze allmälig, bis die Destillation bei etwa 114° C. langsam vor sich geht [1]). Ich gieſse nun die flüssige Masse von dem zu Boden gefallenen Schwefelquecksilber ab, in eine passende Porcellanschale, zerreibe darauf die erstarrte Masse, rühre das Pulver mit Weingeist von etwa 94 Procent (0,83) zu einem dünnen Brei an, bringe die Masse auf ein Filtrum, und wasche sie daselbst mit Weingeist, bis das Abgelaufene auf Zusatz von Wasser keine, so zu sagen, ölige Milch mehr giebt, sondern bloſs eine etwas trübe Flüssigkeit, in der man einige glänzende Theilchen wahrnehmen kann. Dann hat man nämlich all den anhängenden indifferenten Aether fortgeschafft, und die weingeistige Flüssigkeit verräth bloſs eine schwache Spur von aufgelöstem Mercaptid [2]).

Um hierauf jede Spur von Weingeist fortzuschaffen, bringe ich die lufttrockene Masse wieder in den geschmolzenen Zustand. Ich habe dabei die Temperatur stets etwas über 100° C. steigen lassen und so eine Zeit lang unterhalten.

Die darauf wieder erstarrte und feingeriebene Masse mengt man mit grob zerstoſsenem Quarz oder sonst dergleichen, bloſs um das gleichsam fettige und sich leicht zusammenballende Pulver zu zertheilen.

Dieſs Gemenge bringt man in ein ziemlich langes und weites Glasrohr, welches gegen das eine Ende unter einem Winkel von etwa 20 Grad gebogen ist, legt

1) Das bei dieser ganzen Arbeit, besonders zu Anfange, Uebergetriebene ist gewöhnlich so reich an Mercaptan, daſs es mit Vortheil ein Paar Mal zurückgegossen werden kann. Besonders gegen das Ende geht etwas Wasser über.

2) Dieser Auswaschungsweingeist enthält anfangs (nämlich so lange er reich ist an indifferentem Aether) eine gerade nicht unbedeutende Menge Mercaptid, so daſs es sich der Mühe lohnen kann sie durch Destillation auszuscheiden.

darauf dieses Rohr in ein Gefäfs (z. B. in einen langen Blechkasten), worin es mit warmem Wasser umgeben werden kann, verbindet nun das eine Ende mit einem Apparat, aus welchem trocknes Schwefelwasserstoffgas zugeleitet werden kann, und steckt das niedergebogene Ende in einen Vorstofs oder ein weites ausgeblasenes und rechtwinklig gebogenes Rohr. Den herabgebogenen Arm dieses letzteren läfst man in den Bauch eines langhalsigen Kolbens gehen, welcher in der Nähe seiner Mündung mit einer angeschmolzenen Ableitungsröhre versehen ist, damit das in Ueberschufs hineingeleitete Gas durch den Hals des Kolbens zurückgehen kann. Den Kolben hält man so tief wie möglich in einem Gemenge von Eis und Kochsalz; ohne diese Vorsicht würde man eine bedeutende Menge Mercaptan verlieren. Das Ableitungsrohr vom Kolben läfst man in Quecksilber gehen, worauf Kalilauge gegossen ist. Den Apparat für die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases richte ich so ein, dafs das Gas durch Wasser geht, bevor es zu dem Chlorcalcium kommt, theils um es auszuwaschen, theils um den Gang seiner Entwicklung beobachten zu können.

Wenn nun das Wasser um die Röhre gegen 50° C. besitzt, läfst man das Einströmen des Gases beginnen. Die Wärme erhöht sich noch etwas, aber man mufs sich hüten, sie bis gegen 85° steigen zu lassen, theils weil natürlicherweise desto mehr Mercaptan von dem überschüssigen Gase fortgeführt wird, je wärmer diefs ist, theils auch, und hauptsächlich, weil das Quecksilbermercaptid bei jener Temperatur zusammenschmilzt und sich dadurch zum Theil der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entzieht. Gewöhnlich habe ich erst gegen das Ende die Temperatur auf etwa 62° steigen lassen. Leicht begreiflich ist, dafs man sich, besonders gegen das Ende, vor zu hurtigem Einströmen des Gases hüten müsse. — Um mit Sicherheit zu finden, wann die Zersetzung vollendet ist, kann man die Vorlage ein Paar Mal wechseln.

Das so erhaltene Mercaptan reinigt man am besten om Schwefelwasserstoff durch Zusammenreiben und Steenlassen mit fein zerriebenem Quecksilbermercaptid, zugeetzt in mehren Portionen, so lange es noch seine Farbe in er Flüssigkeit verändert. Wenn es sich nun aufserdem bei er erwähnten Probe mit weingeistiger Bleizuckerlösung ollkommen rein erweist, so schreitet man ohne Weiteres ur Destillation, oder, wo jede Spur von Wasser in Beacht kommt, nachdem man die Flüssigkeit zuvor mit Chlorcalcium hat stehen lassen. Wegen eines möglichen Ueberspritzens habe ich die klare Flüssigkeit gewöhnlich och einmal für sich, ohne Kochen, überdestillirt.

§. 14.

Der Geruch und der Geschmack ist bei dem so eraltenen *reinen* Mercaptan merkbar stärker als bei dem *ereinigten.* Es scheint nicht im bedeutenden Grade lichtrechend zu seyn; wenigstens scheint es unter den geöhnlichen Umständen ein weit geringeres lichtzerstreuenes Vermögen als der Schwefelkohlenstoff zu besitzen. ein specifisches Gewicht fand ich =0,842 bei +15°, lso gerade nicht bedeutend verschieden von dem des ereinigten. Es läfst sich in bedeutender Entfernung anünden, und die Flamme ist fast rein schwefelblau. Eritzt mit Wasser in einem Kolben von äufserst dünnem Glase kommt es, unter einem Luftdruck von 28", in's Kochen, wenn das Wasser eine Temperatur von 61° bis 3° C. erreicht. Es erträgt wenigstens —22° C. ohne die eringste Spur von Erstarrung zu zeigen. Obschon Waser das Mercaptan in der Menge aufnimmt, dafs es unemein stark darnach riecht und ziemlich stark darnach chmeckt, und obgleich die Löslichkeit nicht ohne Bedeuung für die Darstellung desselben ist, so wird doch eine rofse Menge Wasser erfordert, wenn man das reine Meraptan durch Schütteln darin aufzulösen sucht. (Sieben Tropfen Mercaptan erfordern z. B. 25 Kubikcentimeter Wasser bei +17°.) Wasser scheidet das Mercaptan

aus seiner weingeistigen Auflösung in bedeutender Menge aus, wenn man viel von ihm hinzusetzt; sonst aber nur in geringer Menge, weil das Mercaptan selbst in schwachem Weingeist reichlich auflöslich ist. Von starkem Weingeist, wie auch vom Aether wird es in jedem Verhältnifs aufgenommen. *Es verhält sich vollkommen indifferent gegen Probefarben, man mag es geradezu oder aufgelöst anwenden* [1]).

Defsungeachtet zerlegt das Mercaptan unter verschiedenen Umständen mehre Salze und Chloride. Bringt man es z. B. mit Goldchlorid im festen Zustande zusammen, so verwandelt es dieses unter heftiger Entwicklung von Chlorwasserstoffgas in einen weifsen Körper; auf Quecksilberchlorid wirkt es auf ähnliche Weise, nur weniger heftig; auch giebt sowohl eine weingeistige als wäfsrige Auflösung des Mercaptans einen reichlichen weifsen Niederschlag mit den entsprechenden Auflösungen jener Chloride. Eine weingeistige Auflösung giebt auch einen reichlichen blafsgelben Niederschlag mit Platinchlorid; und eine wäfsrige Auflösung giebt einen reichlichen schneeweifsen Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, und einen blafsgelben, fast weifsen, nicht blofs mit essigsaurem, sondern auch mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Diese Fällungen sind, bei Anwendung einer gehörigen Menge Mercaptanlösung, bei einigen Salzen so vollständig, dafs sich so gut wie kein zurückgebliebenes Metall entdecken läfst.

1) In einer vorläufigen Anzeige von dieser Untersuchung in Schweigger-Seidel's Jahrbuch, 1833, Bd. VIII S. 146, habe ich angeführt, dafs die Flüssigkeit, welche ich durch Zersetzung des in Weingeist eingerührten Quecksilbermercaptid durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas erhielt, Lackmus schwach roth färbte. Wiewohl diefs für den einzelnen Fall richtig ist, und wiewohl ich später den Versuch nicht auf diese wenig zweckmäfsige Weise unternommen habe, so kann ich doch jetzt nicht zweifeln, dafs nicht diese saure Reaction, die übrigens nur schwach war, von einem oder dem andern fremdartigen Umstand herrührte.

Auf Quecksilberchlorür wirkt selbst das reine Mercaptan nur langsam. Beim Hinstellen damit wird jedoch das Pulver unter schwacher Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure zuletzt fast schwarz: auch giebt das salpetersaure Quecksilberoxydul mit der wäfsrigen Mercaptanlösung einen schwarzen Niederschlag. Auf Silberchlorid wirkt das Mercaptan auch nur schwach, wenigstens in gewöhnlicher Temperatur. Auch wirkt es (versteht sich) nicht im Mindesten auf Chlorcalcium; es kann mehre Monate lang mit geschmolzenem Chlorcalcium stehen, ohne die geringste Spur von Chlorwasserstoffsäure oder irgend einen andern Umstand zu zeigen, der auf eine Einwirkung deutete.

Für sich angewandt, zeigt es in seinem Verhalten zu verschiedenen Metalloxyden einen merkwürdigen Unterschied. Auf Kalk scheint es gar nicht zu wirken; Bleioxyd erweicht es nur langsam zu einer gelben voluminösen Masse; auf Kupferoxyd wirkt es auch nur langsam; auf Goldoxyd wirkt es dagegen mit noch gröfserer Heftigkeit als auf das rothe Quecksilberoxyd (selbst, wenn das Mercaptan in 4 bis 6 Theilen Alkohol gelöst ist, geschieht die Einwirkung mit einer solchen Heftigkeit, dafs zuweilen eine Feuerentwicklung dabei stattfindet); allein das Oxyd wird hier nicht zu einem weifsen, sondern zu einem fast schwarzen Körper. Zum Silberoxyd ist das Verhalten ungefähr dasselbe. Wiewohl ein Stück Kalihydrat sich bei einem Versuche nach langem Stehen mit reinem Mercaptan etwas erweichte, so scheint doch nicht nur kein Kaliummercaptid aus Kali und Mercaptan gebildet werden zu können, sondern auch gar keine eigentliche Wechselwirkung zwischen beiden stattzufinden. Denn ein Gemenge von Mercaptan und einer sehr bedeutenden Menge starker weingeistiger Kalilösung setzte, nach mehrtägigem Stehen, bei Hinzufügung von Wasser den ätherischen Stoff in grofser Menge ab; und obschon die milchige Flüssigkeit, stracks mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, ein We-

nig von dem gelben Niederschlag gab, so lieferte doch die klar gewordene Flüssigkeit, nachdem das Mercaptan durch gelinde Erwärmung fortgetrieben war, einen weifsen Niederschlag damit. Eben so gab das erweichte Stück Kalihydrat mit Wasser, gleichfalls unter Ausscheidung von viel Aether, eine Flüssigkeit, welche sich im Wesentlichen auf dieselbe Weise verhielt. Selbst ein sehr geringer Zusatz von weingeistiger Kalilösung zum Mercaptan giebt eine bleibend alkalisch reagirende Flüssigkeit. Unter den Metallen habe ich nur die Wirkung auf Kalium und Natrium beobachtet (§. 4 und 11).

Auf Schwefel und Phosphor wirkt es nur langsam, aber innerhalb einiger Tage löst es doch nicht unbedeutend davon. Jod nimmt es in grofser Menge zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf. Diese giebt mit etwas Wasser zuerst einen auf der wäfsrigen Flüssigkeit schwimmenden braunen ölartigen Körper; beim Schütteln mit etwas mehr Wasser wird aber bald alles vollkommen farblos. Der auf der wäfsrigen Flüssigkeit schwimmende ätherische Stoff scheint bedeutend weniger als das angewandte Mercaptan zu betragen.

Von den Verbindungen, welche ich gemäfs der vorhin gemachten Bemerkung, Mercaptumverbindungen oder Mercaptide nenne, habe ich das Quecksilbermercaptid und Goldmercaptid einer etwas ausführlicheren Untersuchung unterworfen, und bei beiden die Zusammensetzung des Mercaptans zu bestimmen gesucht. Ich halte es für passend, die Analysen zusammenzustellen, nachdem ich die Verbindungen in Bezug auf ihre Eigenschaften und Darstellungsweisen beschrieben habe.

§. 15. — Quecksilbermercaptid.

Wiewohl es bei der Wirkung zwischen Quecksilberchlorid und Mercaptan entsteht, so habe ich doch bei der eigentlichen Darstellung dieser Verbindung stets dem Oxyd den Vorzug gegeben. Es ist, versteht sich, einerlei, ob man entweder das reine oder das gereinigte Mer-

captan anwendet, wenn man nur im ersten Fall sorgfältig mit Weingeist auswäscht. Bei Anwendung von reinem Mercaptan ist man dem zuvor erwähnten Zusammenbacken des Oxyds völlig eben so sehr ausgesetzt.

Diesem Uebelstand vermindert man zwar etwas, wenn man bei der Darstellung das Oxyd in kleinen Portionen und unter beständigem Umschütteln zum Mercaptan setzt, statt des umgekehrten Verfahrens; allein selbst bei Anwendung eines sehr langhalsigen Kolbens verliert man unvermeidlich etwas Mercaptan, nicht zu gedenken der Unbequemlichkeit, welche der lange Hals bei den später erforderlichem Trocknen und Herausbringen der Masse hat. Wiewohl nämlich ein Theil des gebildeten Wassers mit dem Mercaptan davon geht, so sieht man doch, bei Anwendung eines langhalsigen Kolbens, in diesem stets mehr oder weniger Wassertropfen. Ueberdiefs ist es immer rathsam, das gebildete Mercaptid eine Zeit lang unter Luftwechsel im schmelzenden Zustand zu erhalten, schon blofs um jede Spur von Mercaptan fortzuschaffen. War das angewandte Oxyd mit Quecksilber verunreinigt, so erhält man dieses stets zu unterst der Masse sehr wohl abgeschieden, wenn man diese langsam und ruhig abkühlen läfst. Ich habe oft ein Oxyd angewandt, welches von dieser Beschaffenheit war, weil es stark erhitzt worden, um desto mehr gegen die Einmengung von Nitrat gesichert zu seyn, von dem es indefs doch nicht frei war, da das davon abgegossene Wasser schwach auf Lackmuspapier wirkte.

Eine weingeistige, ja selbst eine wäfsrige Auflösung von Mercaptan verwandelt das Oxyd in Mercaptid; die erstere wirkt sogar so kräftig, dafs sie vielleicht mit Vortheil zur Bereitung dieser Verbindung benutzt werden kann.

Wendet man ein an Thialäther reiches Mercaptan an (z. B. das Destillat, welches man erhält, wenn man von dem mit einfachem Sulfuret bereiteten Aether (§. 3)

etwa ein Sechstel überzieht), so wird stets unter merkbarer Wärmeentwicklung etwas Oxyd aufgelöst, und die Lösung setzt beim Erkalten gern kleine, aber deutliche, farblose und stark glänzende Krystalle ab. Weingeist oder Aether zu der abgegossenen Flüssigkeit hinzugesetzt, fällt noch mehr krystallinisches Mercaptid. Eine gröfsere Menge Thialäther hindert nicht nur geradezu die Krystallisation, sondern bewirkt sogar die Fällbarkeit der Auflösung durch schwachen Weingeist. Beim Abdampfen der weingeistigen, von dem Gefällten abgesonderten Flüssigkeit erhält man auf's Neue Krystalle, aber in sehr geringer Menge. Die durch Fällung erhaltenen Krystalle zerfallen bald auf dem Papier zu einer verworrenen Masse von starkem Seiden- oder Perlenmutterglanz, wahrscheinlich unter Verlust des schwach gebundenen Alkohols.

§. 16.

Das zuvor geschmolzene, langsam erstarrte, reine Mercaptumquecksilber hat ein sehr deutlich krystallinisches Gefüge, etwa wie zusammengeschmolzenes chlorsaures Kali. Es ist so gut wie farblos. Es verräth an der Luft oder am Licht keine Veränderung. Es besitzt keinen oder wenigstens nur einen unbedeutenden Geruch, selbst im schmelzenden Zustand. Es ist fettig und weich, etwa wie Wallrath, auch etwas zäh beim Durchschneiden oder Zerreiben. Während des Reibens verspürt man an dem Pulver einen schwachen Geruch, der aber von dem des Mercaptans verschieden ist.

Es schmilzt und gesteht langsam, wie Stearin, fliefst auch wie ein fettes Oel. Das Schmelzen beginnt zwischen 85° und 87° C. [1]). An der Lichtflamme läfst es sich ziemlich leicht anzünden. Es wird vom Alkohol gelöst, aber in sehr geringer Menge, wenn nicht zugleich eine gewisse Menge Thialöl zugegen ist. Die reine

1) Bei Gegenwart von indifferentem Aether oder überschüssigem Mercaptan tritt das Schmelzen viel früher ein.

Auflösung giebt mit Wasser, die §. 13 erwähnte, ich möchte sagen, krystallinische Trübung.

Bei gesteigerter Erwärmung wird die geschmolzene Masse bald etwas gelblich, darauf (bei etwa 125° C.) graulich und undurchsichtig, unter Ausstofsung eines Dampfes, welcher die Augen etwas angreift und einen eigenen erstickenden Geruch besitzt. Wenn das Letztere eintritt, findet man stets mehr oder weniger Quecksilber zu unterst der darauf langsam und ruhig erstarrten Masse; bei fortdauernd gesteigerter Wärme zeigt es sich sogar bald deutlich am Boden der flüssigen Masse. Als die Erhitzung bei einem Versuch in einem zur Gasentwicklung geeigneten Destillirapparat vorgenommen wurde, beobachtete ich, dafs die grauschwarze Masse bei etwa 130° anfing, ein so gut wie farbloses öliges Destillat zu geben, welches fortfuhr klar zu seyn, bis die Wärme etwa auf 175° stieg. Bei darauf etwas verstärkter Wärme zeigte sich etwas einer, wenigstens im Aussehen, schwefelartigen Masse, nebst einer Spur von Oel. Der Rückstand in der Retorte, der nun aus Quecksilber und einer, dem Ansehen nach, kohligen Masse bestand, gab bei erhöhter Hitze, nachdem das Quecksilber übergetrieben war, ein Sublimat, welches eine dunklere Farbe als Zinnober besafs, und die rothe Farbe beim Reiben nicht recht deutlich annahm. Bei langem starken Glühen ward fast Alles in die Höhe getrieben. Eine Gasentwicklung fand nicht statt, wenigstens nicht bis zu dem Punkte da Quecksilber überging. Das hier erhaltene ölige Destillat riecht wie Thialöl (§. 1), ist schwerer als Wasser, läfst sich nur schwierig anzünden, aber die Flamme verräth sowohl durch Farbe als Geruch die Gegenwart von viel Schwefel. Eine weingeistige Lösung davon ist ohne Wirkung auf Lackmuspapier, selbst nach Zusatz von Wasser; und sie giebt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung weder Niederschlag noch Färbung, und eben so wenig wirkt sie auch auf Quecksilberoxyd. Dieser, dem

Thialöl wenigstens in hohem Grade ähnliche Körper, ist unzweifelhaft verhältnifsmäfsig reicher an Schwefel als das Mercaptan; und wahrscheinlich ist jener Sublimat kohlenstoffhaltig.

Beim Schmelzen unter Wasser zeigt das Quecksilbermercaptid keine Veränderung; auch nicht beim *Sieden mit Kalilauge*, so lange diese nicht eine Hitze annimmt, wobei das Mercaptid für sich zersetzt wird, aber dann scheidet sich Quecksilber aus.

Concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure, und verdünnte Chlorwasserstoffsäure wirken nur schwach darauf. Doch giebt die letztere bei fortgesetzter Digestion damit eine Flüssigkeit, aus der beim Erkalten oder bei Zusatz von Kali sich äufserst kleine glänzende Krystalle zeigen. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure bewirkt bei Digestion eine vollständige Auflösung, welche durch Kali stark weifsgelb wird, ohne eine Spur von Oxyd zu geben. Starke Salpetersäure giebt unter heftiger Einwirkung zuerst eine rothbraune, sodann bei Digestion eine farblose Flüssigkeit, aber selbst nach längerer Erhitzung setzt die Flüssigkeit bei Verdünnung einen öligen Körper ab. Ungefähr das Nämliche findet statt bei Anwendung von Königswasser, nur dafs dabei ein starker Geruch nach Chlorschwefel auftritt, und überdiefs, wie es scheint, ein eigener ungemein erstickender Dampf.

Bringt man Blei in schmelzendes Quecksilbermercaptid, so verwandelt sich ein Theil vom Blei in eine gelbe Masse (Bleimercaptid), während ein anderer Theil sich mit Quecksilber verbindet. Ueber das Verhalten des Quecksilbermercaptid gegen trocknes Schwefelwasserstoffgas ist zu dem im §. 13 schon Bemerkten nur noch hinzuzufügen, dafs der Rückstand in der Röhre meistens schwarz ist, aber doch an verschiedenen Stellen (wahrscheinlich wo die Zersetzung unvollständig geblieben ist) theils etwas grünlich, theils röthlich; und dafs wenigstens das Schwarze bei gehöriger Erhitzung in einer Retorte,

ne etwas zurückzulassen, ein Sublimat giebt, welches Masse das Ansehen des Zinnobers besitzt, und beim rreiben dieselbe rothe Farbe annimmt. Leitet man nwefelwasserstoff zu in Wasser eingerührtem Quecksil-mercaptid, so wird Alles ziemlich bald schwarz, aber Flüssigkeit klärt sich nicht (folglich wie bei Anwen-ng von Weingeist) — wahrscheinlich vermöge der Ein-kung des im Wasser nur etwas auflöslichen Mer-ptans.

In einem Versuch, bei welchem ich bezweckte, Queck-bermercaptid mittelst Einfach-Schwefelkalium in Kalium-rcaptid zu verwandeln, zeigten sich Erscheinungen, wel-e für eine Verbindung zwischen diesen, oder wenig-ns für eine Auflösung des ersten in dem anderen echen. Ich erhielt nämlich bei Behandlung des fein-riebenen Mercaptids mit einer Auflösung von jenem lfuret (bereitet aus Einfach-Schwefelbarium mit koh-saurem Kali) zuerst eine schwarze, und, nach einiger wärmung, eine rothe Masse (Schwefelquecksilber), so wie, einem gewissen Verhältniſs, eine wasserklare Flüssig-t, welche sich gegen Bleisalze, Quecksilberchlorid und dere Reagenzien auf Mercaptankalium wie dieses ver-lt, aber auch mit Schwefelkalium einen graulichen und Säuren einen weiſsen, bei Uebergieſsung mit Schwe-kalium schwarz werdenden Niederschlag gab. Nach iger Abdampfung war die Reaction auf Kaliummercap-verschwunden, und es schied sich krystallisirtes Queck-bermercaptid aus. Ein Verhältniſs, bei dem die Auf-ung weder Quecksilber noch Sulfuret verriethe, lieſs h nicht treffen, und unter allen Umständen reagirte Auflösung alkalisch; — das letzte, so wie die Zer-rung beim Eindampfen findet auch beim reinen Ka-mmercaptid statt.

Ich habe auch versucht, das Quecksilbermercaptid ils mit Schwefel, theils mit Quecksilberchlorid zu er-

hitzen in den Gedanken, die, der Hypothese nach, als Einheit aufgenommene Schwefelverbindung von dem Metalle abzuscheiden. Ich erhielt aber dabei kein recht deutliches Resultat. Es verdient jedoch vielleicht bemerkt zu werden, dafs das Chlorid leicht mit dem Mercaptid zusammenschmolz, und bei stärkerer Wärme eine farblose, dünnflüssige, ätherische Flüssigkeit gab, die im Geruch verschieden war sowohl vom Mercaptan als vom Thialöl. Die Masse ward dunkelbraun, und etwas, was herausgenommen wurde, als die Hitze nur noch schwach seyn konnte, bildete einen zusammengeschmolzenen Körper, aus welchem sich Quecksilber im äufserst fein zertheilten Zustand auspressen liefs, und welcher so zäh war, dafs er sich zu langen dünnen Fäden ausziehen liefs.

§. 17. — Goldmercaptid.

Von diesem Mercaptid mufs vorläufig bemerkt werden, dafs es, wiewohl aus Goldchlorid ($Au^2 Cl^6$) dargestellt, nur 1 Grundtheil Mercaptan gegen 2 Grundtheile Gold enthält.

Ich habe es stets auf folgende Weise rein erhalten. Zu einer Auflösung von reinem oder *gereinigtem* Mercaptan in 60 bis 70 Th. Weingeist von etwa 95° Tr. (0,816) setze man eine Auflösung von krystallisirtem und darauf über Kalihydrat im Vacuum völlig getrockneten Goldchlorid in 15 bis 20 Th. Weingeist von etwa 93° Tr., mit der Vorsicht, ziemlich lange vor vollendeter Fällung mit dem Zugiefsen einzuhalten; nach Verlauf von ungefähr einer halben Stunde setzt man mehr Weingeist zu dem erhaltenen dünnen schleimigen Gemenge, und giefst nach dem Klären ab; nun wäscht man den Niederschlag vollständig aus, theils mit warmen Weingeist, und trocknet ihn endlich über Kalihydrat, zuletzt in verdünnter Luft.

§. 18.

So dargestellt, ist das Goldmercaptid vollkommen

farblos [1]). Noch feucht, ist es eine breiige voluminöse Masse; beim Trocknen zieht es sich bedeutend zusammen, zu einem ziemlich harten Körper, wie getrocknetes Thonerdehydrat. Unter allen Umständen ist es ohne Glanz und ohne das mindeste Zeichen von Krystallisation. Nicht einmal beim Zerreiben giebt es einen Geruch von sich. Es ist nicht fettig wie das Quecksilbermercaptid. Beim Zerreiben in Porcellan oder Glas verhält es sich ungefähr wie das Pulver von Harz oder andern stark elektrischen Körpern. Licht und Luft verändern es nicht. Wasser nimmt nichts davon auf, Alkohol auch nichts oder wenigstens nur höchst unbedeutend. Es erträgt fortgesetztes Kochen mit einer sehr starken Kalilauge ohne Veränderung. Chlorwasserstoffsäure und concentrirte Schwefelsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, aber Salpetersäure wirkt lebhaft darauf. Ein Stück Goldmercaptid erhält sich in starkem Schwefelwasserstoffwasser eine Zeit lang farblos; aber nach längerer Einwirkung wird es gelb. Durch Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium wird es ebenfalls gelb, nicht braunschwarz.

§. 19.

Das Goldmercaptid erträgt im Destillirapparat 190°, ohne verändert zu werden, und erst bei 225° C. beginnt es deutlich eine Zersetzung zu zeigen. Es wird dann bräunlichgelb, und giebt nun, ohne zu schmelzen, ein fast farbloses, doch gewöhnlich schwach gelbliches, vollkommen klares Destillat. Noch vor dem Glühen ist die Zersetzung so vollständig, dafs so gut wie reines Gold zurückbleibt. Eine Gasentwicklung habe ich dabei nicht beobachten können und im Allgemeinen kein anderes

1) Bei Anwendung eines blofs gereinigten Mercaptans und beim Trocknen in freier Luft, habe ich es ein Paar Mal von schwach gelblicher Farbe erhalten.

Product als jene Flüssigkeit. Nur in ein Paar Fällen habe ich eine zuletzt sublimirte, äufserst geringe Spur von Schwefel, so wie im Rückstand eine Spur von Kohle wahrgenommen, beide aber in so geringer Menge, dafs sie kaum als wesentlich angesehen werden können. In diesem Fall z. B., wo das Gold am meisten verunreinigt zu seyn schien, verlor es doch bei nachherigem Glühen an freier Luft nicht $\frac{1}{300}$ am Gewicht.

§. 20.

Diese Umstände liefsen natürlicherweise vermuthen, dafs das erhaltene Destillat Mercaptum wäre, und folglich höchst wahrscheinlich ein Stoff, welcher mit Kalium dasselbe *ohne* Gasentwicklung geben würde, was das Mercaptan *mit* Gasentwicklung giebt. Allein die Probe lehrte Anderes. Bringt man nämlich ein Stück reinen Kaliums in jenes Destillat, so zeigt sich zwar sogleich einige Wirkung, allein *unter Aufbrausen;* und die Wirkung ist sehr bald vorbei, selbst wenn man das Kalium in der Flüssigkeit zertheilt, oder neues hineinbringt, oder selbst wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt; sie geschieht überdiefs ohne merkliche Wärmeentwicklung, und dabei entsteht nur sehr wenig einer weifsen salzartigen Masse, dahingegen das Kalium bei Anwendung von Mercaptan, wie angeführt, vollständig und sehr rasch in eine solche verwandelt wird. Auch wird die hier in geringer Menge erzeugte salzartige Masse bald bräunlich, wenn man die Flüssigkeit erwärmt; dieselbe Farbe nimmt auch die Flüssigkeit bei stärkerer Erwärmung an. Die mit Kalium behandelte Flüssigkeit vor der Erwärmung untersucht, und abgesondert von dem unveränderten Kalium und von jener Spur salzartiger Masse, gab mit Weingeist eine Lösung, welche äufserst schwach alkalisch war, und mit Bleizukker oder Quecksilberchlorid so gut wie keinen Niederschlag gab. Die fast weifse salzartige Masse, aufgelöst in Weingeist, gab eine äufserst schwache Spur von Kaliummercaptid; das herausgenommene Kalium, mit Wein-

geist abgespült, gab, versteht sich, eine Flüssigkeit, die nur Kali verrieth. Sowohl die Flüssigkeit als besonders die salzartige Masse verrieth Schwefelkalium, da sie bei Erwärmung bräunlich geworden war. Der Versuch wurde auch mit Natrium angestellt, und das Resultat war, wie leicht vorauszusehen, das nämliche. Ich habe denselben überdiefs mit dem zu verschiedenen Zeiten dargestellten Destillat vom Goldmercaptid unternommen; und weil die kurze Einwirkung unter Gasentwicklung möglicherweise von einer dem Mercaptid anhängenden wäfsrigen oder weingeistigen Feuchtigkeit herrühren konnte, so habe ich dieses mit aller möglichen Sorgfalt in einer Retorte getrocknet ehe die Temperatur bis zum Zersetzungspunkte stieg; allein stets fand die kurze brausende Einwirkung auf das Kalium statt.

Jenes Destillat ist übrigens ölartig, etwa von dem specifischen Gewicht des Wassers (indem nämlich beim Zusammenschütteln mit Wasser oft Oeltropfen lange darin schweben bleiben). Es besitzt einen Geruch, welcher dem, den man beim Auswaschen eines mit blofs gereinigtem Mercaptan bereiteten Quecksilbermercaptids beobtet, mehr zu gleichen scheint, als dem Geruch des Thialöls. Eine weingeistige Auflösung davon verhält sich unter allen Umständen indifferent gegen Probefarben; mit einer Auflösung von Bleizucker, Quecksilberchlorid oder Goldchlorid scheint es eine schwache Spur von Mercaptan zu verrathen, nicht von Schwefelwasserstoff.

Nach diesem Verhalten zusammengenommen ist es wahrscheinlich, dafs das Destillat mehre Stoffe enthält, erzeugt durch eine während der Erhitzung eingetretene Umlagerung der Elemente des Mercaptans; und darunter, wie es scheint, eine Spur von neugebildetem Mercaptan, so dafs es scheint, als könne das Mercaptum für sich in

höherer Temperatur nicht bestehen; doch davon mehr in der Folge. — Dafs das Destillat Stoffe von verschiedener Flüchtigkeit enthält, läfst sich schon daraus vermuthen, dafs es, wie es scheint, nicht ganz bei derselben Temperatur während der Zersetzung des Mercaptids übergeht. Ich habe von diesem Destillat noch keine hinreichende Menge zu einer näheren Untersuchung gehabt.

§. 21.

Der Umstand, dafs das auf angeführte Weise dargestellte Goldmercaptid nur 1 Grundtheil Mercaptum gegen 2 Grundtheile Gold enthält, wiewohl diese 2 Grundtheile Gold 6 Grundtheile Chlor abgegeben haben, und von letzteren (in Folge der Zusammensetzung des Mercaptans) nur 2 Grundtheile angewandt sind, um den einen Grundtheil Mercaptan auf das Gold überzuführen, liefs vermuthen, dafs bei Bildung jenes Mercaptids Mercaptum *frei gemacht werde*, gleich wie bei der Wirkung zwischen Chlorwasserstoffsäure und Braunstein Chlor frei wird, während Manganchlorid entsteht. Da nun das Kaliummercaptid wahrscheinlich eben so zusammengesetzt als das Quecksilbermercaptid ist, nämlich eine Verbindung von gleichen Grundtheilen Metall und Mercaptum, so hoffte ich bei einem Versuche damit näheren Aufschlufs über diesen Punkt zu erhalten, denn das Kalium müfste hier das Chlor von weiterer Einwirkung auf das Mercaptum abhalten, indem auf 1 Grundtheil Goldmercaptid sich 3 Grundtheile Kaliumchlorid bilden, und folglich 2 Grundtheile Mercaptum frei werden müfsten. Deshalb setzte ich eine Auflösung von Goldchlorid zu einer Auflösung von Kaliummercaptid, beide Auflösungen in einem Versuche mit Weingeist, in einem andern mit Wasser bereitet, und liefs sorgfältig nicht so viel Chlorid hinzukommen, dafs die Flüssigkeit nach gehöriger Vermischung aufhörte deutlich alkalisch zu wirken. In beiden Fällen erhielt ich (wie bei Anwendung von Mercaptan) einen, wenigstens an einzelnen Stellen in der Flüs-

sigkeit zuerst bräunlichgelben, aber bald darauf schneeweifsen Niederschlag; und in der wäfsrigen Auflösung kam dabei ein neuer eigenthümlicher Geruch zum Vorschein, auch blieb die Flüssigkeit über dem Niederschlag lange milchig. Die weingeistige klare, von dem Niederschlag abgegossene Flüssigkeit ward stark milchig bei Zusatz von Wasser, gab dabei ebenfalls nun ziemlich deutlich jenen Geruch, und beim Stehenlassen theilte sich die Flüssigkeit in eine obere, fast klare, und in eine untere dicke milchige Schicht, ungefähr wie wenn die Auflösung eines schweren ätherischen Oels in Weingeist, vermischt mit Wasser, hingestellt wird.

Diese Erscheinungen, und besonders der eigenthümliche Geruch (denn die Trübung der weingeistigen Flüssigkeit rührte wahrscheinlicherweise *zum Theil* von etwas Goldmercaptid her, das nämlich auch in einer weingeistigen Auflösung von Kaliummercaptid auflöslich zu seyn scheint), scheinen also mit der gehegten Vermuthung übereinzustimmen. Ich arbeitete mit zu kleinen Quantitäten, als dafs ich hätte der Sache näher kommen können; und ich vermag im Ganzen noch nicht einen befriedigenden Aufschlufs über das *Mercaptum im freien Zustand* zu geben.

Als ich eine sehr verdünnte weingeistige Lösung von reinem Mercaptan durch eine weingeistige Lösung von Goldchlorid vollständig fällte, so dafs gar die letztere in Ueberschufs war, darauf die abgegossene Flüssigkeit mit gelöschtem trocknen Kalk neutralisirte und nun die wieder abgegossene Flüssigkeit bis zu einem sehr kleinen Rückstand überdestillirte, erhielt ich von Anfang bis zu Ende ein Destillat, welches bei Zusetzung von Wasser, beim Verbrennen und bei mehren Proben sich wie reiner Weingeist verhielt, und einen Rückstand, der nichts anderes als Chlorcalcium zu enthalten schien. Dieser Rückstand ward indefs mit Wasser etwas fahl, und wiewohl die Flüssigkeit, als sie der Destillation ausge-

setzt wurde, so gut wie ohne Wirkung auf Lackmuspapier war, reagirte doch dieser Rückstand stark auf Säure; überdiefs roch er etwas nach dem sogenannten schweren Salzäther.

Diesem zufolge scheint also, bei Anwendung von weingeistigen Auflösungen, ein Theil des Chlors, der nicht zur Uebertragung des Merçaptums auf das Gold dient, sich auf den Alkohol zu werfen. Ich hoffe bei einer näheren Untersuchung über das Verhalten des Mercaptans zum Jod (§. 14) oder gar blofs über das Verhalten zwischen Mercaptan und einer wäfsrigen Auflösung von Goldchlorid unter passenden Verhältnissen, das Mercaptum im freien Zustand kennen zu lernen.

§. 22.

Zu etwas näherer Erläuterung des Verhaltens zwischen einer weingeistigen Lösung von Goldchlorid und Mercaptan will ich noch Folgendes anführen. Stracks nach dem Zugiefsen der Chloridlösung ist der Niederschlag bräunlich, und bei einem gewissen Verhältnifs behält die Flüssigkeit eine Zeit lang eine gelbliche Farbe; allein nach tüchtigem Schütteln und bei Anwendung nicht zu starker Auflösungen verschwindet die Farbe ziemlich bald, so lange das Mercaptan im Ueberschufs zugegen ist. Das Gold wird, selbst aus ungewöhnlich verdünnten Auflösungen, so vollständig ausgefällt, dafs Schwefelwasserstoff gar nichts und beim Abdampfen höchst unbedeutend anzeigt. Hat man den Niederschlag abgeschieden, welchen man erhielt, bis die Mercaptanlösung beinahe ausgefällt war, und fährt man nun mit dem Zusetzen von Chloridlösung fort bis die Flüssigkeit eine 6 bis 8 Stunden anhaltende schwach gelbliche Farbe annimmt, und selbst nachdem sie diese verloren, Gold durch Schwefelwasserstoffgas verräth, so hat man einen Niederschlag, welcher in der Flüssigkeit eine schwach grauliche Farbe besitzt, von einem weniger voluminösen, mehr pulvrigen Ansehen als der bisher erhaltene ist, und beim Trocknen, selbst nach

sorgfältigem Auswaschen mit Weingeist, eine grünlichgraue Farbe annimmt. Setzt man darauf einen grofsen Theil Wasser zu der abgegossenen sauren Flüssigkeit, so erhält man in bedeutender Menge einen weifsen voluminösen Niederschlag, welcher, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, beim Trocknen an der Luft eine schwach gelbliche Farbe annimmt.

Dieser Stoff nimmt bei einer Wärme, weit unterhalb der, welche das reine Goldmercaptid verändert, eine bräunlichgelbe Farbe an. Selbst beim Kochen mit Wasser wird er gelblich und beim Kochen mit starker Kalilauge ziemlich bald schwarz. Bei gesteigerter Wärme, der trocknen Destillation unterworfen, geht er aus dem Bräunlichgelben in das Schwarzbraune über und giebt eine rothbraune Flüssigkeit, welche stark nach Chlorschwefel riecht, und auf Wasser ein Oel absetzt, welches Wasser stark sauer macht. Erst beim Glühen an freier Luft nimmt der Rückstand das Ansehen des Goldes an. — Eine weingeistige Kalilösung fällt auch aus jener Flüssigkeit einen Körper, der wenigstens eben so aussieht wie der mit Wasser erhaltene.

Eine Frage, welche ich bisher noch nicht zu beantworten vermochte, ist die: ob der chlorreiche Niederschlag blofs eine Verbindung sey von Goldmercaptid und Goldchlorid, oder von Gold und einem chlorhaltigen Stoffe, erzeugt durch Einwirkung des erwähnten Ueberschusses von Chlor auf einen Theil des Mercaptans. Dafs hier eine solche Verbindung entstehe, ist fast aus dem Auswaschen des Mercaptids zu vermuthen, indem dieses nämlich bedeutend länger fortgesetzt werden mufs, als zu erwarten wäre, wenn es blofs darauf ankäme anhängende Salzsäure fortzuschaffen; auch tritt demnächst die saure Reaction zuweilen bei Anwendung von warmen Weingeist wieder hervor, nachdem sie mit kaltem Weingeist schon aufgehört hat. Setzt man vom Anfange an fortwährend eine starke weingeistige Lösung von Goldchlorid zu einer Mer-

captanlösung, so verschwindet der zuerst entstandene Niederschlag, und giefst man die Mercaptanlösung in kleinen Portionen *zu der* Chloridlösung, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher bald verschwindet, wenn man ihn in der Flüssigkeit umrührt.

Eine weingeistige Lösung von Kaliummercaptid *zu* einer weingeistigen Lösung von Goldchlorid gesetzt, giebt dieselbe Erscheinung. Bei Anwendung wäfsriger Auflösungen auf dieselbe Weise verhält sich die Sache eben so, nur scheidet sich dabei etwas einer braunschwarzen, klebrigen Masse auf der Oberfläche ab, und es scheint, als trete ein schwacher Geruch von Chlorschwefel auf.

§. 23.

Da das zuvor angeführte Verhalten befürchten liefs, dafs das Goldmercaptid zu jeder Zeit während der Fällung leicht eine Spur von Chlor enthalten würde, und da die Kenntnifs hievon natürlicherweise von Wichtigkeit für die Analyse war, so stellte ich hierüber Proben an mit dem zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Niederschlag, theils indem ich die Farbe der Flamme beobachtete, welche er beim Anzünden gab, theils indem ich das Product seiner trocknen Destillation untersuchte, und endlich (bei einem Paar Portionen, bei denen ich besonders Chlor befürchten konnte) indem ich das mit kohlensaurem Natron gemengte und mit einer Lage davon bedeckte Pulver glühte, die Masse auslaugte, die Flüssigkeit mit Salpetersäure sättigte und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischte. Nur bei dem gegen das Ende erhaltenen Niederschlag konnte ich, wenn das Auswaschen vollständig gewesen war, eine deutliche, aber doch sehr schwache Spur von Chlor bemerken. Sobald aber die abgegossene Flüssigkeit anfing durch Schwefelwasserstoff deutlich Gold zu verrathen, begann auch das Chlor in dem Niederschlag bedeutend zu werden. Bei dem Niederschlag, welcher nicht vollständig ausgewaschen worden war, habe ich mehre Male Chlor verspürt durch die starke Einmen-

ung von Grün in die Flamme, welche der Niederschlag eim Anzünden gab, ungeachtet derselbe besonders stark trocknet worden war.

§. 24. — Platinmercaptid.

Bereitet mit einer weingeistigen, frisch gemachten uflösung von Platinchlorid, die zu einer gleichfalls weinistigen Mercaptanlösung vorsichtig bis zur vollständigen usfällung hinzugesetzt worden ist, erhält man es als einn hellgelben, schlammartigen Körper; nach dem Auswahen mit Weingeist und nach dem Trocknen hat es dieselbe arbe, und ist eine lockere, nicht wie das Goldmercapl, harte Masse. Es erträgt eine ziemlich nahe bis zur othgluth gehende Temperatur, ehe es seine Farbe verdert, in Schwarz übergeht. Bei der trocknen Destillan giebt es dann eine Flüssigkeit, welche einen andern eruch besitzt als das Destillat vom Goldmercaptid, auch nnflüssiger und flüchtiger ist als dieses. Die schwärzhe Masse giebt bei etwas verstärkter Hitze eine deutbe Feuererscheinung, und sie behält nun eine schwarze arbe bis sie weiter an freier Luft durchgeglüht wird. e giebt hiebei einen Geruch nach schwefliger Säure, verrt bedeutend an Gewicht und hinterläfst endlich reines atin. Hier bildet sich also zuerst Schwefelplatin. Es steht aus gleichen Grundtheilen Platin und Mercaptum.

§. 25. — Kaliummercaptid.

Es bildet sich, wie schon im §. 4 erwähnt, wenn s Metall mit dem Mercaptan zusammenkommt; und enn dieses rein ist, scheidet sich dabei nur Wasserstoffs aus (§. 11). Man erhält in kurzer Zeit eine bedeunde Menge Kalium in diesen Körper verwandelt. Es t bei dessen Bereitung natürlich am besten, das Merptum in Ueberschufs anzuwenden, und nach vollender Einwirkung den Rest durch Erwärmung fortzutreiben.

So erhält man diefs Mercaptid als eine farblose, körge Masse, ohne sonderlichen Glanz. In diesem Zustand nn es in *einem Glasrohr* nicht unbedeutend über 100°

ohne Veränderung erbitzt werden. Es löst sich schnell und reichlich in Wasser, etwas weniger rasch und weniger reichlich in starkem Weingeist. Die Auflösungen reagiren lebhaft alkalisch selbst auf Kurkumäpapier [1]). Eine mäfsig starke weingeistige Lösung kann fast bis zum Kochen erhitzt werden, ohne aufzuhören, einen rein citronengelben Niederschlag mit Bleizucker zu geben. Die wäfsrige Auflösung erträgt zwar auch einigermafsen Erwärmung, ohne aufzuhören, mit salpetersaurem Bleioxyd den gelben Niederschlag zu geben; allein sie wird doch bald so weit verändert, dafs sie Bleilösungen weifs fällt. Eine weingeistige Lösung, in einem Uhrglase an der Luft stehen gelassen, giebt einige kleine Krystalle; allein eine wäfsrige Auflösung von diesen fällt auch das Bleisalz weifs, und mit Quecksilberchlorid giebt es einen ziegelrothen Niederschlag. Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure (die letztere selbst im verdünnten Zustand) wirken heftig und unter Aufbrausen auf das Mercaptid, und wenigstens die mit Chlorwasserstoff erhaltene Auflösung bleibt nach dem Erhitzen klar. Setzt man das trockne Kaliummercaptid in einem Glasrohr einer steigenden Hitze aus, so nimmt es, unter Schmelzen und Aufstofsen von etwas Dampf, eine schwarze Farbe an, und nach dem Glühen giebt es mit Wasser eine Auflösung von Schwefelkalium, während eine kohlige Masse in grofser Menge zurückbleibt.

§. 26.

Von anderen Mercaptiden habe ich bis jetzt nur wenige bereitet.

Das *Natriummercaptid* bildet sich unter denselben Umständen wie das Kaliummercaptid. Es hat dasselbe Aussehen, löst sich leicht in Wasser, wirkt lebhaft alkalisch und verhält sich im Uebrigen wie das Kaliummer-

1) Die alkalische Reaction ist hier sicher eben so wesentlich als bei den auflöslichen Sulfureten und beim Kaliumcyanid.

captid. Das Natrium wirkt nur wenig schwächer als das Kalium auf das Mercaptan.

Bleimercaptid: Der oft erwähnte gelbe Körper, welcher sich ausscheidet, wenn man eine weingeistige Auflösung von Bleizucker zu einer Lösung von Mercaptan setzt und in einem Ueberschufs des Fällmittels auflöst. Bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen entsteht es in geringer Menge mit einer fast weifsen Farbe. Nur das, was man mit einer weingeistigen Auflösung erhält, ist eigentlich krystallinisch. Aber diefs ist stets weniger krystallinisch, wenn das Mercaptan rein ist, als wenn es eine gewisse Menge Thialäther enthält; so dafs dieser also scheint auflösender auf diefs Mercaptid zu wirken, wie auf das Quecksilbermercaptid. Am deutlichsten erhält man es krystallisirt, wenn man bei der Anwendung eines thialätherhaltigen Mercaptans nur einen solchen Ueberschufs von Bleizucker hinzusetzt, dafs die Wiederauflösung etwas vorgerückt ist, ohne vollständig zu seyn. Es stellt sich dann bald eine Ausscheidung in ziemlich grofsen, stark glänzenden, citrongelben Nadeln und Blättern ein. Allein auf Papier zerfallen diese Krystalle, wie das Quecksilbermercaptid, in kurzer Zeit zu einer verfilzten, seidenglänzenden Masse. Allein ob diese, so wie überhaupt das auf angeführte Weise erhaltene Bleimercaptid, frei sey von eingemengtem essigsaurem Bleioxyd, kann ich nicht entscheiden. — Von dem mit Kaliummercaptid bereiteten habe ich noch nicht eine hinreichende Menge gehabt, als dafs ich hätte eine nähere Untersuchung damit anstellen können.

Das mit Mercaptan erhaltene schmilzt leicht beim Erhitzen und wird dabei schwarz. Kalilauge scheint nicht darauf zu wirken.

Salpetersaures Bleioxyd wird nicht von Mercaptanlösung gefällt.

Kohlensaures Bleioxyd bläht sich auf, aber lang-

mer als reines Bleioxyd, sogar in blofs gereinigtem Mercaptan, zu einer gelben Masse, welche, selbst nach Auswaschung mit Weingeist, beim Erhitzen schwarz wird, und zuletzt zunderartig verglimmt.

Kupfermercaptid erhält man am besten, wenn man feingeriebenes schwarzes Kupferoxyd in einem verschlossenen Glase mit reinem Mercaptan stehen läfst. Im Laufe von etwa 24 Stunden ist Alles in eine aufgeschwollene schlammige, fast farblose Masse verwandelt. Im trocknen Zustand ist es auch weifs, blofs mit einer geringen Einmengung von Gelb. Es löst sich in geringer Menge in Weingeist. Es kann auch stark mit Kalilauge gekocht werden, ohne eine Veränderung zu zeigen. Mit mäfsig starker Chlorwasserstoffsäure giebt es eine farblose Lösung. Es erträgt ohne Zersetzung eine ziemlich starke Hitze. In der Lichtflamme verbrennt es mit blaugrüner Flamme. Man erhält es auch, wenn man ein Kupferoxydsalz zu einer wäfsrigen Auflösung von Mercaptan oder Kaliummercaptid setzt; fügt man aber das Kupfersalz in Ueberschufs hinzu, so nimmt der Niederschlag eine gelbliche Farbe an. Eine weingeistige Mercaptanlösung giebt mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd einen gallertartigen weifsen Niederschlag.

Silbermercaptid ist farblos. Es bildet sich sehr langsam, wenn man Mercaptan mit Chlorsilber stehen läfst, aber ein wenig schneller auf Zusatz von etwas Weingeist. Der schneeweifse Niederschlag, welchen eine wäfsrige Mercaptanlösung mit salpetersaurem Silberoxyd giebt, ist wahrscheinlich stets mit Salpetersäure verunreinigt.

Eine weingeistige Mercaptanlösung giebt nichts mit weingeistigen Lösungen von Eisenchlorid, Chlorcalcium oder von essigsaurem Kalk; und ein nachheriger Zusatz von Wasser bewirkt auch keine Ausscheidung. Eine wäfsrige Auflösung von Kaliummercaptid giebt einen reichlichen schneeweifsen Niederschlag mit schwefelsaurem Zinkoxyd, aber das Zinksalz wird nicht von einer wäfsrigen

lercaptanlösung gefällt. Auf Zusatz von schwefelsaurem isenoxyd zu Kaliummercaptid erhält man zuerst eine ›thliche Flüssigkeit und darauf einen blaugrünen Nie-erschlag. Bariumchlorid oder Calciumchlorid zu jener lercaptidlösung hinzugesetzt, giebt zwar einen Nieder-:hlag von etwas flockigem Aeufseren, allein die geringe lenge, in der er vorkommt, scheint anzudeuten, dafs er on fremdartigen Umständen herrührt, vielleicht von ei-er Einmengung von kohlensaurem Kali, welches mögli-ierweise sogar bei Einwirkung der Luft auf das aufge-iste Kaliummercaptid entsteht; und selbst nach Zusatz ıner Chloride in grofser Menge giebt die Flüssigkeit reich-ch den citrongelben Niederschlag mit salpetersaurem Sil-eroxyd. Eine wäfsrige Mercaptanlösung giebt weder mit ariumchlorid noch mit Calciumchlorid eine Trübung.

§. 27. — Analytische Untersuchungen.

Das Quecksilbermercaptid, welches ich hiezu ange-'andt habe, war stets bei etwa 100°, so lange bis es ichts mehr an Gewicht verlor, im schmelzenden Zustand rhalten worden; es gab dabei (wenn es mit reinem Mer-aptan bereitet war) unzweifelhaft nichts anderes als *an-ängendes* Wasser aus [1]).

Die *Quecksilbermenge* bestimmte ich zuerst durch Aus-cheidung. Zu dem Ende wurde das Mercaptid durch fort-esetzte Digestion mit Königswasser zerstört, und darauf ie Auflösung so lange mit neuen Portionen Salzsäure ehandelt, bis weder der Geruch noch darüber gehalte-es Indigpapier (Papier, gefärbt mit einer schwachen In-igauflösung) eine Spur von Chlor mehr verrieth, sie folg-ch keine unzersetzte Salpetersäure mehr enthielt; dann ällte ich mit einer Lösung von Zinnchlorür.

1) Höchstwahrscheinlich enthält das krystallisirte auch kein Wasser. Das zuvor zusammengeschmolzene ist selbst im feinzerriebenen Zustand so wenig hygroskopisch, dafs das lin[illegible] aufbewahrte Pulver beim Hinstellen in's Vacuum über [illegible]säure gewöhnlich nur höchst unbedeutend verliert.

1,477 Grm. *Quecksilbermercaptid* gab bei diesem Versuch 0,903 Grm. Quecksilber. Diefs macht auf 100 Theile Quecksilbermercaptid: 61,13744 Th. Quecksilber.

Da aber diefs Verfahren fast unvermeidlich einen Verlust mit sich führen mufste, so suchte ich die Menge des Quecksilbers aufserdem synthetisch zu bestimmen.

0,409 Grm. wohl getrockneten Quecksilberoxyds wurden mit einem bedeutenden Ueberschufs reinen Mercaptans behandelt, und das gebildete Mercaptid darauf einer Wärme von 100° ausgesetzt, bis es aufhörte an Gewicht zu verlieren. Es wog nun 0,6075 Grm. Da nun 100 Theile rothen Quecksilberoxyds 92,678 Th. Quecksilber enthalten, folglich die angewandte Menge: 0,37905, so sind in 100 Th. Mercaptid enthalten: 62,395 Quecksilber.

Da die Zerstörung durch Königswasser, wie schon §. 16 angeführt wurde, sich hier nicht ohne Verlust von *Schwefel* ausführen läfst, so bestimmte ich die Menge desselben folgendermafsen: Zuerst verbrannte ich das Mercaptid, gemengt mit Kupferoxyd, dem zuvor geglühtes kohlensaures Natron zugesetzt war, in einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr, hinter einer Lage Kupferoxyd mit mehr kohlensaurem Natron; darauf vermischte ich die herausgenommene Masse mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron, glühte dieses Gemenge in einem Porcellantiegel, kochte die fein zerriebene Masse mehrmals mit einer hinreichenden Menge Wasser aus, übersättigte die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, und nachdem ich inzwischen die geringe Masse, welche an den Seiten der Verbrennungsröhre sitzen geblieben, mit Königswasser ausgezogen hatte, fügte ich diese Flüssigkeit der andern hinzu, fällte sie mit Chlorbarium und bestimmte das Gewicht des nach der Verbrennung des Filters erhaltenen Sulfats.

Es könnte vortheilhafter scheinen, die vollständige Verbrennung des Schwefels oder Kupfersulfurets in demselben Rohre mittelst einer Hinterlage von chlorsaurem

Kali zu vollziehen; allein die Ausführung der Arbeit auf diese Weise hat mich bald gelehrt, dafs sie keinen wahrhaften Vortheil mit sich führt, denn eine solche Verbrennung erfordert (wenn man ganz sicher seyn will, dafs kein Sulfuret zurückbleibt) vollkommen eben so viel Zeit als die Herausnahme der Masse u. s. w. nach der andern Weise. Eine unmittelbare Verbrennung im Tiegel veranlafst hier, bei der Menge anderer Stoffe, welche beGlühhitze schwefelhaltige Dämpfe geben, stets einen bei deutenden Verlust, weshalb auch ein Theil der vorgelegten Schicht in der Röhre wenigstens schwach rothglühend gemacht werden mufs, bevor das Gemenge erhitzt wird. Dafs ein neues Brennen und Auskochen mit kohlensaurem Natron dem Auflösen der Masse in Salpetersäure oder Königswasser, nach der Behandlung in der Röhre, bei weitem vorzuziehen sey, sieht man leicht; nur ist es rathsam, das Oxyd zu prüfen, wenn man die Ausziehung für vollendet glaubt, entweder durch Auflösung einer Portion in Königswasser und Zusetzung von Chlorbarium, oder durch abermaliges Brennen mit einer Portion chlorsauren Kali's und kohlensauren Natrons etc. [1]).

Auf jene Weise erhielt ich aus 0,985 Grm. Quecksilbermercaptid 1,404 Grm. schwefelsauren Baryt, folglich aus 100 Th. Mercaptid: 19,666 Schwefel.

1) Um das Oxyd von jeder Spur von Schwefel zu befreien, behandle ich es gerne zuvor durch Brennen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron, und durch Auskochen. — Das kohlensaure Natron verschaffe ich mir am leichtesten vollkommen rein durch Auskochen des käuflichen Bicarbonats im zerriebenen Zustande auf einem Filter mit kleinen Portionen Wasser, bis die nach einiger Zeit abträufelnde Flüssigkeit, nicht einmal nach *langem Stehen*, nach Uebersättigung mit Salzsäure und Zusetzung von Chlorbarium, die geringste Spur von schwefelsauren Baryt verräth; darauf trockne ich die noch feuchte Masse zwischen Papier. Um ein zu starkes Aufbrausen beim Glühen mit dem Oxyd zu vermeiden, wende ich das Salz im zuvor geglühten Zustand an.

Die Verbrennung [1]) zur Bestimmung des *Kohlenstoffs* und *Wasserstoffs* unternahm ich für jeden einzeln.

Bei der Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoffs legte ich hinten eine Lage von Oxyd mit chlorsaurem Kali, um mit Hülfe dieses zuletzt die Kohlensäure aus der Röhre treiben zu können, ferner vorne eine etwa 6 Zoll lange Lage von bloſsem Kupferoxyd, und davor wieder ein Gemenge von Kupferoxyd und braunem Bleioxyd, um desto sicherer die schweflige Säure zurückzuhalten. Bei der Verbrennung zur Bestimmung des Wasserstoffs wandte ich kein chlorsaures Kali an, und vor der vorderen Lage von Kupferoxyd und braunem Bleioxyd brachte ich, in einer kleinen Erweiterung der Röhre, einige zusammengerollte Zinnspäne an, um desto sicherer das Quecksilber zurückzuhalten. Die Vorderlage wurde warm hineingebracht, aber doch wurde das Ganze ausgetrocknet durch mehrmaliges Auspumpem und Einlassen von über Chlorcalcium getrockneter Luft, während die Röhre mit heiſsem Wasser umgeben war. Das Gewicht der Kohlensäure wurde aus dem Volume derselben berechnet und die Absorption derselben mit ätzendem Kali bewerkstelligt.

So erhielt ich von 0,806 Grm. Quecksilbermercaptid 0,429473 Grm. Kohlensäure, was für 100 Th. Mercaptid giebt: 14,733 Kohlenstoff.

Ferner bekam ich von 1,409 Grm. Mercaptid: 0,382 Grm. Wasserstoff, also von 100 Th. 3,008 Wasserstoff.

Nehmen wir nun das durch das *einfachste* Verfah-

1) Alle diese und die folgenden ähnlichen Verbrennungen unternahm ich mit der in meiner Abhandlung: *De chlorido platinae et alcohole vini etc.* (Ann. Bd. XXI S. 529) beschriebenen Lampe, mit der ich auch fernerhin sehr zufrieden gewesen bin, besonders nach einigen kleinen Abänderungen in der Gröſse und einigen bei dem Behälter, um die Erhitzung des Weingeistes während der Arbeit zu verhüten.

erhaltene Resultat für die Quecksilbermenge als das
igere an, so haben wir für 100 Th. Quecksilbermer-
id:

Quecksilber	62,395
Schwefel	19,666
Kohlenstoff	14,733
Wasserstoff	3,008
Zusammen	99,802

ius erhellt, daſs für einen Sauerstoffgehalt der Ver-
ung nichts übrig bleibt. Dieſs findet selbst statt, wenn
für die Quecksilbermenge die kleinere Zahl anneh-
; und überdieſs stimmen hiemit alle Umstände zu-
nengenommen.

Dividirt man nun diese Zahlen durch die zugehöri-
Atomenzahlen, und setzt zunächst die dabei erhaltene
ihl Quecksilberatome zur Einheit, so erhält man:

$$\frac{62,395}{1265,822} : \frac{19,666}{201,165} : \frac{14,733}{76,437} : \frac{3,008}{6,2398},$$

wie:

$$1 : 1,9833 : 3,9103 : 9,78,$$

hes Verhältniſs so nahe ist:

1	Grundtheil	Quecksilber
2	-	Schwefel
4	-	Kohlenstoff
10	-	Wasserstoff

man wenigstens aus jenen Versuchen mit Sicherheit
eſsen kann, dieſs sey die Zusammensetzung des Queck-
rmercaptids.

Die Berechnung hienach giebt für 100 Th. Queck-
rmercaptid:

Quecksilber	62,163
Schwefel	19,758
Kohlenstoff	15,0148
Wasserstoff	3,0642
	100,0000.

Und wenn dieses richtig ist, haben wir für 1 Grundtheil Mercaptum:

2	Grundtheile	Schwefel	=402,330
4	-	Kohlenstoff	=305,748
10	-	Wasserstoff	= 62,398
		Zusammen	=770,476.

§. 28.

Um dieses noch näher zu prüfen, habe ich auch das *Goldmercaptid* analysirt. Ueber die Menge des Goldes habe ich mehr Versuche angestellt als vielleicht nöthig gewesen wäre. Die Veranlassung hiezu war besonders die, daſs ich zum Theil dabei das unter verschiedenen Umständen erhaltene Mercaptid zu vergleichen suchte.

Da das Verfahren hiebei bloſs darin bestand, daſs ich das wohl getrocknete Mercaptid abwägte, es durch Erhitzung zerstörte (zuletzt bei vollem, eine Zeit lang fortgesetztem Glühen an freier Luft) und darauf wieder das Gold wägte, und zwar immer in demselben Gefäſs, so gehörte es natürlicherweise zu jener Art von Bestimmungen, welche sich fast ganz mit der Genauigkeit der Wage ausführen lassen; und wiewohl die, welche ich dermalen im Gebrauch habe, gerade nicht zu den gegenwärtig ausgezeichnetsten gehört, so ist sie doch eine sehr gute.

	Grm. Goldmercaptid.		Grm. Gold.	In 100 Th. Goldmercapt. also
a)	0,110	gaben	0,084	76,363 Th. Gold
b)	1,242		0,948	76,3285 - -
c)	1,153		0,880	76,3260 - -
d)	0,414		0,316	76,3280 - -
e)	0,448		0,342	76,3392 - -

Die Probe *e* war mit reinem Mercaptan bereitet, die übrigen mit gereinigtem; und diese waren während der Fällung in mehren Abtheilungen gesammelt, alle aber während noch ein groſser Ueberschuſs von Mercaptan zugegen war.

Schon eine flüchtige Berechnung lehrt, daſs dieses esultat bei weitem nicht mit einer dem angewandten hlorid entsprechenden Zusammensetzung, d. h. mit ei-r Zusammensetzung von 2 Grundtheilen Gold auf 3 rundtheile Mercaptum übereinstimmt. Berechnet man s Goldmercaptid als eine Verbindung von 2 Grund-eilen Gold =2486,026 und 1 Grundtheil Mercaptum :770,476, so erhält man für 100 Th. Goldmercaptid: ,34 Gold.

Die Uebereinstimmung ist hier also so gut wie voll-mmen.

Chemisch gebundenes Wasser habe ich im Goldmer-ptid nicht beobachten können; und es ist fast eben so enig hygroskopisch als das Quecksilbermercaptid.

Um auch in den übrigen Hinsichten die Zusammen-tzung des Mercaptums in dieser Verbindung zu prüfen, be ich wiederum die Menge eines jeden Elements des-lben zu bestimmen gesucht; und da eine, übrigens un-deutende Abweichung beim Schwefel und Kohlenstoff icht eine Unsicherheit in Bezug auf den Wasserstoff mit ch führt, wenn nicht die Menge dieses letzteren so zu gen für sich feststeht, so stellte ich darüber zwei Ver-che an. Das Verfahren war hier wie beim Quecksil-rmercaptid, nur lieſs ich, wie natürlich, die Vorder-ge von Zinnspänen fort, und bediente mich zur Zu-ckhaltung der schwefligen Säure, statt des braunen Blei-yds, eines Zusatzes von etwas geglühtem kohlensau-m Natron. Der Grund hievon war die bei mehren elegenheiten gemachte Beobachtung, daſs das Bleioxyd berhaupt, und das lockere braune Bleioxyd insbeson-re in einem solchen Grade wassergierig ist, daſs man cht bloſs eine längere Zeit als sonst zur Austrocknung r Luft mittelst der Luftpumpe anwenden, und dabei

für eine sehr gute Erhitzung der Stelle, wo das Gemenge mit Bleioxyd liegt, sorgen mufs, sondern auch genöthigt ist, sehr grofse Vorsicht anzuwenden, damit jene Vorderlage wiederum nach der Verbrennung kein Wasser einsauge, was alles, wenn auch stets in gewissem Grade erforderlich, doch weniger schwierig ist beim Gebrauche von geglühtem kohlensauren Natron, wiewohl sich dabei der Uebelstand einstellt, dafs man genöthigt ist, die gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs aufzugeben. Die Stelle, wo sich das Gemenge von Oxyd und kohlensaurem Natron befand, hielt ich übrigens fern vom eigentlichen Glühen.

A. 0,791 Grm. wohl getrockneten Goldmercaptids gaben so 0,136 Grm. Wasser, was für 100 Th. Mercaptid giebt: 1,908 Wasserstoff.

B. 0,571 Grm. getrockneten Mercaptids gaben 0,10 Grm. Wasser, was für 100 Th. Mercaptid giebt: 1,9444 Wasserstoff.

Die Mittelzahl hievon ist: 1,9262.

Nach der für das Mercaptum angenommenen Zusammensetzung giebt die Berechnung für 100 Th. Goldmercaptid: 1,916101 Wasserstoff.

Die Menge des *Schwefels* bestimmte ich hier ganz auf dieselbe Weise wie beim Quecksilbermercaptid.

1,055 Grm. Mercaptid gaben 0,973 Grm. geglühten schwefelsauren Baryts, was für 100 Th. Mercaptid giebt 12,724 Schwefel. Die Berechnung giebt 12,3547.

Das hiebei angewandte Mercaptid war mit blofs gereinigtem Mercaptan bereitet, und hatte eine etwas gelbliche Farbe, vielleicht in Folge jenes, übrigens nicht bedeutenden, Ueberschusses von einer Spur von Schwefelgold im Mercaptid.

Der *Kohlentoff* wurde ganz auf die beim Quecksilbermercaptid angeführte Weise bestimmt.

0,518 Grm. völlig farblosen Goldmercaptids, bereitet mit *reinem* Mercaptum, gaben 0,1769 Grm. Kohlen-

äure; und da hierin 0,048914 Grm. Kohlenstoff vorhanlen sind, so haben wir durch diesen Versuch für 100 Theile Goldmercaptid: 9,4429 Th. Kohlenstoff. Die Bechnung giebt: 9,38884.

§. 29.

Als Mittelzahl aus den Resultaten der Versuche mit em Quecksilbermercaptid und Goldmercaptid haben wir lso für 100 Th. Mercaptum:

Kohlenstoff	39,200
Wasserstoff	8,078
Schwefel	52,876
	100,154.

Die Formel für dasselbe ist demnach $C^4 H^{10} S^2$, und eine Zahl (Atomgewicht), wie schon angeführt, dann 70,476, welches für 100 Th. Mercaptum giebt:

Kohlenstoff	39,6829
Wasserstoff	8,0986
Schwefel	52,2185

Für das *Quecksilbermercaptid*: $Hg + C^4 H^{10} S^2$, desen Zahl folglich 2036,298 ist, hat man nach:

	Berechnung.	Versuch.
Quecksilber	=62,163	=62,395
Mercaptum	=37,837	=37,605.

Für das Goldmercaptid: $Au^2 + C^4 H^{10} S^2$, dessen ahl also ist 3256,502, hat man nach:

	Berechnung.	Versuch.
Gold	=76,34	=76,337
Mercaptum	=23,66	=23,663

§. 30.

Als Beweis für die im §. 24 angeführte Zusammenetzung des *Platinmercaptids* kann ich nur einen Verich anführen, zu dem ein blofs mit gereinigtem Mercapin bereitetes Mercaptid, und noch dazu in sehr gerin-

ger Menge angewandt wurde. Das Resultat war indefs entscheidend, indem nämlich 0,139 Grm. des wohl getrockneten Mercaptids gaben: 0,086 Grm. Platin, was auf 100 Theile Mercaptid ist 61,87 Th. Platin.. Berechnet als eine Verbindung von:

1 Grundtheil	Platin	=1233,26
1 -	Mercaptum	= 770,476

sind in 100 Th. Platinmercaptid enthalten: 61,548 Th. Platin.

Hier ist also, wie beim Goldmercaptid, das entstandene Mercaptid dem angewandten Chlorid nicht gleich gebildet.

§. 31.

Dafs das Mercaptan, was die Grundbestandtheile betrifft, nur durch 2 Grundtheile Wasserstoff vom Mercaptum abweicht, folgt sogar schon daraus, dafs es durch trocknes Schwefelwasserstoffgas (H^2S) aus dem Quecksilbermercaptid entsteht, wobei dieses zu HgS wird; und übereinstimmend hiemit bilden sich, bei Einwirkung des Mercaptans auf Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid, nur Wasser oder Chlorwasserstoffsäure.

Ehe ich jene entscheidende Thatsache für die Beschaffenheit des Mercaptans erhalten hatte, stellte ich einen eigentlichen Versuch in Betreff der Wirkung auf den Sauerstoff an, doch vornehmlich, um zu sehen, ob dabei, wenn man das blofs durch Destillation gereinigte Mercaptan anwendete, nicht andere Stoffe aufträten; denn es schien mir damals wahrscheinlich, dafs der auf das Metalloxyd einwirkende Stoff nicht frei, sondern in eigentlich chemischer Verbindung mit einem anderen Stoff, im Aether enthalten wäre. In dieser Hinsicht leitete ich den Dampf von gereinigtem Mercaptan über zuvor sorgfältig getrocknetes Quecksilberoxyd, das in einem mit Vorlage und Gasleitungsröhre verbundenen Rohre enthalten war, bis der gröfste Theil des Oxyds in Mercaptid verwandelt war; allein ich erhielt dabei, aufser Wasser, nur, und

in sehr geringer Menge, einen ätherartigen Körper von gleicher Beschaffenheit mit dem, welcher bei den Rectificationen zurückbleibt.

Ich habe aufserdem, zum Ueberflufs, das Gas untersucht, welches sich bei der Wirkung zwischen Mercaptan und Kalium entwickelt. Es wurde über Bleizukkerlösung gesammelt und damit gehörig geschüttelt, bis es vom beigemengten Mercaptandampf befreit war. Nun wurde es mittelst eines elektrischen Funkens mit einem halben Maafse Sauerstoffgas verbrannt, und dabei verschwand die Luft vollständig.

Zufolge dieser und aller übrigen hieher gehörigen Verhaltungsweisen ist also das Mercaptan, was seine Elemente betrifft, $= C^4 H^{12} S^2$; und falls das Metall in den Metallverbindungen, welche es giebt, wirklich ein selbstständiges Glied ist, so sind unzweifelhaft auch zwei Grundtheile Wasserstoff das eine Glied der Zusammensetzung des Mercaptans. Sein systematischer Name ist dann: *Wasserstoffmercaptid* oder *Hydromercaptum*, seine Formel $H^2 + C^4 H^{10} S^2$, seine Zahl 782,9556 und seine Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,05049
Wasserstoff	9,56345
Schwefel	51,38606.

Betrachtungen über die Zusammensetzungsweisen der hieher gehörigen Verbindungen.

§. 32.

Ich habe hier über die Zusammensetzungsweise des Mercaptans die Hypothese gewählt, dafs es $H^2 + C^4 H^{10} S^2$ sey, und folglich über die seiner Verbindungen, welche ich Metallmercaptide nenne, dafs sie seyen $M + C^4 H^{10} S^2$, denn hienach können wir die merkwürdigeren Verhaltungsweisen des Mercaptans erklären, namentlich die gegen Kalium, gegen gewisse Oxyde und Chloride, so das Verhalten der Mercaptide gegen Schwefelwas

und, wenn man will, gegen Kali und Säuren, Alles in Uebereinstimmung mit dem ganz gleichen Verhalten der Schwefelblausäure oder Blausäure, so wie der Cyanide und Sulfocyanide.

Defsungeachtet aber, und obschon unter allen Umständen die Annahme des Mercaptums eben so zulässig ist wie die des Benzoyls, gewisser wasserfreier Säuren u. s. w. als besondere Glieder in Verbindungen, wiewohl sie noch nicht für sich dargestellt wurden, so macht doch natürlicherweise dieser Umstand überall, dafs die Vorstellung mehr eigentlich hypothetisch bleibt, als bei den meisten anderen Verbindungen. Es ist folglich in solchen Fällen so zu sagen mehr Spielraum für andere Hypothesen da; ja es ist sogar gröfserer Grund zur Prüfung anderer vorhanden.

Und was nun in Betracht hievon das Mercaptan betrifft, so scheint hier, wie die Sachen noch stehen, Veranlassung oder wenigstens der Ort zu zu seyn, folgende Fragen aufzuwerfen.

Ist es, wie angenommen:

a) $H^2 + C^4H^{10}S^2$?

uud folglich die Metallverbindung:

$$M + C^4H^{10}S^2$$

Oder ist es:

b) $H^2 + C^4H^8S + H^2S$?

und folglich die Metallverbindung:

$$H^2 + C^4H^8S + MS.$$

Oder ist es:

c) $C^4H^8 + 2H^2S$?

und folglich die Metallverbindung:

$$C^4H^8 + H^2S + MS.$$

Nach der Formel *b*) wird nämlich das Mercaptan in seiner Zusammensetzungsweise analog dem Stoff, welchen ich vor einigen Jahren unter dem Namen: *geschwefelwasserstoffte Schwefelblausäure* $(H^2 + C^2N^2S^2) + H^2S$

beschrieben habe [1]), dessen Metallverbindungen, z. B. dessen Kupferverbindung, sich deutlich als $(H^2+C^2N^2S^2)$ $+CuS$ erweist. Bei der Formel *c*) tritt das Mercaptan in eine Reihe mit dem Chlorwasserstoffäther und verwandten Verbindungen, jedoch mit dem Unterschied, dafs es zwei Grundtheile von der Säure enthält, während jene *indifferenten Aetherarten* nur 1 Grundtheil enthalten; und dabei bekommt das Mercaptan zugleich eine Art Analogie mit der Weinschwefelsäure.

Doch giebt es sicher von mehren Seiten her überwiegende Gründe für die erste Vorstellungsweise; namentlich scheint die Vorstellung, dafs in den Mercaptiden das Metall geschwefelt sey, nicht mit der Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf dieselben übereinzustimmen; auch scheint die Feuerentwicklung, welche sich bei der Zerstörung des Platinmercaptids zeigt, anzudeuten, *dafs das Metall erst während derselben mit dem Schwefel in Verbindung tritt.*

§. 33.

Unter allen Umständen verdient gewifs der in Betracht gezogen zu werden, *dafs die elementare, also thatsächliche Zusammensetzung des Mercaptans ganz der des Alkohols* $C^4H^{12}O^2$ *entspricht, so dafs folglich der Schwefel höchst wahrscheinlich hier, wie bei so vielen Metallverbindungen, die Stelle des Sauerstoffs vertritt.*

Ja wir können nun sogar eine solche Zusammenstellung wenigstens einen Schritt weiter verfolgen, da nämlich das, was das Metall vom Mercaptan aufnimmt, nämlich $C^4H^{10}S^2$, was für eine Vorstellung man sich auch darüber bilden mag, auf dieselbe Weise dem Holzgeist entspricht, welcher, wenigstens nach Liebig's Analyse, ist: $C^4H^{10}O^2$. — Endlich ist wahrscheinlich, dafs eins der übrigen hieher gehörigen Producte zwei Grundtheile

1) *Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs naturvidensk. og mathem. Afh.* 2*den D. S.* 105 (Schweigg. Journ. (1824) Bd. 41 S. 202).

Wasserstoff und 1 Grundtheil Schwefel weniger enthält als das Mercaptan, und folglich die elementare Zusammensetzung: $C^4H^{10}S$ besitzt, sich also dem Aether: $C^4H^{10}O$ parallel stellt.

Allein bei solchen Analogien *hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung* scheint auch mit Grund eine Uebereinstimmung *in Betreff der Zusammensetzungsweise* vermuthet werden zu können; so dafs, wenn z. B. der Alkohol (was bis in neuerer Zeit allgemein angenommen wurde) ist: $C^4H^8+H^2O$, auch das Mercaptan wahrscheinlich ist $C^4H^8+2H^2S$, und umgekehrt, wenn das Mercaptan ist: $H^2+C^4H^{10}S^2$, möglicherweise auch der Alkohol ist: $H^2+C^4H^{10}O^2$. — Schon die gegenwärtigen Thatsachen scheinen eine solche Vermuthung nicht in dem Grade zurückzuweisen, dafs man nicht veranlafst seyn sollte, sie durch neue Versuche zu prüfen [1]).

Bemerkungen über die Art, wie weinschwefelsaure Salze und Sulfurete auf einander einwirken.

§. 31.

Wiewohl dieser Theil der Untersuchung, nach meinem Plane, eigentlich nicht zum Gegenstande der vorliegenden Abhandlung gehört, vor Allem weil ich sie noch nicht mit der Gründlichkeit vortragen kann, welche fortgesetzte Versuche mir hoffentlich erlauben werden, so glaube ich doch schon hier Einiges Dahingehörige zur näheren Beachtung aufstellen zu müssen.

Bei Anwendung von Einfach-Schwefelbarium und weinschwefelsaurem Baryt habe ich mich überzeugt, wie schon im §. 2 angedeutet worden, dafs diese einander Grundtheil für Grundtheil zersetzen; und ich habe über-

1) Ich habe bereits einige hieher gehörige Versuche angestellt, z. B. absoluten Alkohol theils mit Kalium, theils mit Goldoxyd behandelt, und die dabei entstehenden Körper etwas näher untersucht als bisher geschehen ist, wenigstens nach den mir bekannten Untersuchungen (z. B. den von Gay-Lussac und Thénard).

diefs bei den in verschiedenen Richtungen unternommenen Versuchen auszumachen gesucht, ob dabei *etwas anderes* als schwefelsaurer Baryt und dieses ätherische Product entstehe.

Das Erste bewerkstelligte ich durch Bestimmung der Menge des schwefelsauren Baryts, welche abgewägte Quantitäten von der gebrauchten Sulfuretlösung und dem gewählten Salze gaben, und untersuchte dabei, wie viel von einer verdünnten, ihrer Stärke nach bekannten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd errforderlich war, um beim Eintröpfeln in eine gegebene Menge von Sulfuretlösung, die sich in einem zugepfropften Glase befand [1]), keinen farbigen Niederschlag mehr zu geben. Nun brachte ich die Lösung des Sulfurets und die des Salzes in solchem Verhältnifs zusammen, dafs von ersterem ein bekannter Ueberschufs über 1 Grundtheil gegen 1 Grundth. von letzterem vorhanden war. Ich unternahm darauf die Destillation mit aller Vorsicht, um so weit als möglich den Zutritt der Luft abzuhalten, und, nachdem ich einige Mal kochendes Wasser hinzugesetzt hatte, zog ich die Flüssigkeit fast bis zur Trockne über, um so einer vollständigen Zersetzung des Salzes sicher seyn zu können. Nun wurde der Rückstand, durch Ausspülen mit kaltem Wasser, auf ein Filtrum gebracht, und so lange gewaschen, bis das Durchlaufende kein Sulfuret mehr verrieth. Von dieser Flüssigkeit, welche folglich alles unzersetzte Sulfuret enthalten mufste, und deren Menge ich nun mafs, untersuchte ich nun wieder einen bestimmten Antheil auf die angeführte Weise durch die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds.

Ich hatte 30 Grm. lufttrocknen reinen weinschwefelsauren Baryt und eine gesättigte Sulfuretlösung angewendet, welche 13,95 Grm. wasserfreies Einfach-Schwefelba-

1) Ich erhielt dadurch, bei wiederholten Proben, Resultate, die mit dem, welches durch Wägung des von der Lösung gelieferten Sulfats erhalten war, sehr nahe übereinstimmten.

rium enthielt, was 1,984 Grm. mehr war als 1 Grundtheil von diesem gegen 1 Grundtheil vom Salz. Zufolge mehrer wohl übereinstimmenden Ermittlungen des übriggebliebenen Sulfurets durch die Kupferlösung, betrug dieses 1,612 Grm., so dafs also verschwunden waren $\frac{0,372}{11,966}$ oder sehr nahe $\frac{1}{32}$ mehr als 1 Grundtheil Sulfuret gegen 1 Grundth. vom weinschwefelsauren Salz, welcher Ueberschufs offenbar davon herrührt, dafs der vollständige Ausschlufs der Luft während des ganzen Versuchs unerreichbar ist.

Dafs ein höheres Sulfuret als das angewandte nicht entstanden war, wenigstens nicht in bedeutender Menge, zeigte theils die Farbe der Niederschläge, welche die filtrirte Flüssigkeit mit verschiedenen Metallsalzen gab, theils der Umstand, dafs jene Flüssigkeit, selbst im verdünnten Zustand, durch Salzsäure nicht bedeutend milchig wurde. Und dafs das weinschwefelsaure Salz vollständig zerstört worden war, folgte daraus, dafs der geradezu eingetrocknete Rückstand nichts Kohliges beim Glühen hinterliefs.

Eine Portion der filtrirten Flüssigkeit, welche ich zuvor durch frisch gefälltes, mit etwas Kupferoxydhydrat gemengtes, kohlensaures Kupferoxyd vom Sulfuret befreit hatte, verhielt sich bei verschiedenen damit angestellten Proben blofs als eine sehr verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Baryt (nicht Kupferoxyd) mit einem geringen Ueberschufs von Baryt.

Die bis zum oben angeführten Punkt auf dem Filtrum ausgelaugte Masse wurde darauf mit siedendheifsem Wasser ausgezogen, so lange diefs noch die geringste Trübung mit Schwefelsäure annahm. Das dabei Aufgelöste, welches nur sehr wenig war, verhielt sich wie unterschwefligsaurer Baryt. Der Rückstand gab nun im feuchten Zustand mit concentrirter Schwefelsäure, wie mit concentrirter Salzsäure, nur einen unbedeutenden Geruch nach schwefliger Säure. Das dabei mit Salzsäure Ausgezogene, welches nur sehr wenig war, gab mit Schwefel-

säure eine Trübung, aber nicht mit Ammoniak; und die darauf zurückgebliebene und getrocknete Masse gab beim Glühen in einer Glasröhre nur eine Spur von Wasser. — Ward jener Rückstand zuvor an freier Luft geglüht, so gab er nichts an die Salzsäure ab.

Da nun jene unbedeutende Spur von unterschwefligsaurem Baryt unzweifelhaft der Einwirkung der Luft zugeschrieben werden mufs, und da die Wechselwirkung zwischen dem Salz und dem Sulfuret von keiner Gasentwicklung begleitet wird (§. 2), so ist klar, dafs, wofern etwas anderes als schwefelsaurer Baryt und das ätherartige Product entsteht, diefs in dem Wasser vorhanden seyn mufs.

§. 35.

Schon der Umstand, dafs stets etwas Mercaptan bei dieser Einwirkung gebildet wird, deutet darauf; allein ich habe noch einen anderen Grund diefs zu vermuthen.

Ehe ich noch eine deutliche Kenntnifs vom Mercaptan und von dem Verfahren, es vollkommen vom Thialäther zu befreien, erlangt hatte, analysirte ich eine Portion Aether, der mit Einfach-Schwefelbarium und weinschwefelsaurem Baryt erhalten worden war. Er ward zuerst mit Wasser geschüttelt, dem etwas geschlämmte Bleiglätte zugesetzt war, darauf durch Chlorcalcium vom Wasser befreit, und nun destillirt, bis nur wenig zurückgeblieben war. Das specifische Gewicht des Destillats betrug 0,8449 bei 18° C.

Ich suchte bei der Analyse dieses Destillats die Menge des *Kohlenstoffs* und *Schwefels* durch Anwendung von 0,287 Grm. Aether, und die des *Wasserstoffs* für sich durch Anwendung von 0,697 Grm. Aether zu bestimmen.

Das Resultat war von 100 Th. Aether:

Kohlenstoff	=22,2600
Schwefel	=27,984
Wasserstoff	=10,8243

welches zusammen nur 61,0683 beträgt, also für Sauerstoff übrig läfst: 39,9317. Diefs giebt

auf 4	Grundtheile	Kohlenstoff:
1,91	-	Schwefel
23,83	-	Wasserstoff
5,3472	-	Sauerstoff.

Diefs Verhältnifs scheint auf eine Verbindung von $C^4S^2H^{24}O^6$ hinzuweisen, und enthält folglich die Elemente von

1	Grundtheil	Mercaptan
6	-	Wasser.

Obgleich nun die unbestimmte Beschaffenheit des Stoffs (denn unzweifelhaft enthielt der Aether noch eine Spur von Mercaptan, und überdiefs ist das, was ich vorläufig Thialäther genannt habe, eine Verbindung von zwei ungleich verdampfbaren Stoffen), und der Umstand, dafs jenes Resultat sich nur auf Einen Versuch gründet, einige Ungewifsheit hinterläfst, so kann ich es doch nicht in Zweifel ziehen, dafs wenigstens das Verhältnifs zwischen Kohlenstoff und Schwefel in jenem ätherischen Product bei weitem nicht das ist, was man erwarten müfste, wenn der Aether und das Sulfat die einzigen Producte wären; denn man sieht leicht, dafs dann 1 Grundtheil Schwefel auf 4 Grundtheile Kohlenstoff (nämlich Einfach-Schwefelbarium $= Ba + S$ und weinschwefelsaurer Baryt $= \dot{B}a\dddot{S} + (\dddot{S} + C^4H^8 + \text{Wasser})$ vorhanden seyn müfsten.

§. 36.

Ich habe deshalb mit der wäfsrigen Flüssigkeit, welche mit dem Aether übergeht, einige Versuche angestellt; doch nur mit Rücksicht auf die mögliche Gegenwart von Alkohol in derselben. Nachdem sie mittelst Bleiglätte vollständig vom Schwefelwasserstoff befreit worden war (wodurch sie zugleich den Mercaptangeruch gröfstentheils verloren hatte), wurde sie der Destillation unterworfen, und dabei aufgefangen, erst ungefähr $\frac{1}{20}$, dann etwa $\frac{1}{16}$ und zuletzt ungefähr $\frac{1}{4}$ des Restes (die beiden ersten Por-

tionen bei sehr schwacher Wärme, die dritte bei stärkerer Wärme übergezogen) allein weder im Geruch, im Geschmack, in der Brennbarkeit noch im spec. Gewicht gab irgend eine dieser Portionen einen Unterschied, welcher zu einer näheren Untersuchung eingeladen hätte.

Später, als ich das Mercaptan in diesem ätherischen Product gefunden hatte, fand ich auch, wie leicht begreiflich, dafs jenes wäfsrige Destillat im rohen Zustand dieses enthält, und da die Menge des Schwefelwasserstoffs hier nur gering ist, verschwindet deshalb der Geruch selbst bei Anwendung von nur wenig Bleiglätte.

Die wäfsrige Flüssigkeit, welche bei Anwendung von geschwefelwasserstofften Schwefelbarium übergeht, ist stets reich an Schwefelwasserstoff und Mercaptan. Diese Flüssigkeit, durch Bleiglätte vom Schwefelwasserstoff befreit, giebt einen reichlichen citrongelben Niederschlag mit Bleizucker, und schneeweifse Niederschläge in grofser Menge mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und salpetersaurem Silberoxyd; so dafs ich mir gar Hoffnung machte, einiges Marcaptan aus dieser Flüssigkeit zu gewinnen. Allein der Silberniederschlag ist stets sehr reich an Salpetersäure, und der Quecksilberniederschlag an Chlor; auch der Goldniederschlag wird bald chlorhaltig. Bei einigen Versuchen mit diesen Niederschlägen schien es als ob sie reicher an Kohlenstoff wären als die Mercaptide; allein theils bin ich noch ungewifs, ob diefs sich wirklich so verhält, theils scheint die Menge, in welcher man jene Niederschläge erhält, wenn man das wäfsrige Destillat vom Aether aus Einfach-Schwefelbarium anwendet, zu gering zu seyn, als dafs sie, selbst wenn die Menge des Kohlenstoffs darin wirklich gröfser wäre, zur Erklärung jenes Mifsverhältnisses zwischen diesem Stoff und dem Schwefel dienen könnte; — diefs Mifsverhältnifs ist mir also noch unerklärlich.

§. 37.

Was nun endlich die Bildung des Mercaptans betrifft, so sieht man leicht, daſs das Verhältniſs zwischen den Elementen darin ein solches ist, als es seyn müſste, wenn sich bei der Einwirkung zwischen $BaS + H^2S$ und $\dot{Ba}\dddot{S} + (\dddot{S} + 4C8H + \text{Wasser})$ nichts anderes als Mercaptan und schwefelsaurer Baryt bildete. Denn bei der Verwandlung von $BaS + H^2S$ zu $\dot{Ba}\dddot{S}$ entsteht H^4S^2, und dieses zu C^4H^8 hinzugefügt, giebt $C^4H^{12}S^2$, was gerade die Elemente von 1 Grundtheil Mercaptan sind.

Daſs aber doch die Wirkung nicht ganz so ist, scheint theils daraus hervorzugehen, daſs eine nicht unbedeutende Entwicklung von Schwefelwasserstoff dabei stattfindet, theils und hauptsächlich daraus, daſs wenigstens ein Achtel des bei Anwendung von Hydrosulfuret entstehenden ätherischen Products kein Mercaptan ist. — Auch enthält, wie in §. 5 bemerkt, das Product, welches man bei Anwendung von BaS^2 bekommt, verschiedene Stoffe.

Es ist demnach merkwürdig, daſs die Wirkung hier überall scheint weniger einfach zu seyn als man es nach der gewöhnlichen Vorstellung von einem weinschwefelsauren Salze, als einem Doppelsalze vom schwefelsauren Alkohol und einem schwefelsauren Oxyde, vermuthen sollte. Möglich indeſs, daſs die Wirkung *ursprünglich* nur in der Ausscheidung des einen als anwesend angenommenen Sulfats, Bildung eines neuen durch die mit dem Alkohol verbundene Säure u. s. w. besteht, daſs aber darauf eine neue Umlagerung zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, vielleicht auch Sauerstoff, eintritt, bestimmt durch eine, unter den hier obwaltenden Umständen überwiegenden Neigung dieser Stoffe, stets zu einer gewissen Verbindung zusammenzutreten; — und möglicherweise ist es gerade eine Folge solcher vorwaltenden Neigung, welche bewirkt, daſs das Gold das Marcaptan nicht unverändert von sich giebt. — Wahrscheinlich wird eine nähere vergleichende Untersuchung des Destillats aus dem

Goldmercaptid und des indifferenten Theils (oder vielleicht der indifferenten Theile) von dem mit Hydrosulfuret oder Sulfuret entstehenden Aether hierüber Aufschlufs geben. —

Allein indem ich solchergestalt erkenne (und so stark wie nur Einer) wie viel noch bei der hier begonnenen Untersuchung übrigbleibt, so glaube ich doch, dafs das, was das Mercaptan betrifft, die wichtigeren Punkte aufgeklärt hat. Und da es nun höchst wahrscheinlich ist, dafs verschiedene andere Verbindungen als Sulfurete (namentlich gewisse Fluoride, gewisse eigentliche Salze, gewisse Oxyde) in ähnliche Wechselwirkung mit weinschwefelsauren Salzen treten können, und auf der andern Seite, dafs verschiedene andere, den weinschwefelsauren Salzen verwandte Verbindungen (namentlich naphthalinschwefelsaure und indigschwefelsaure Salze) sich auf ähnliche Weise verhalten, so kann vielleicht das hier Angefangene den Grund zu einer Reihe nicht unwichtiger Untersuchungen gelegt haben [1]).

LXVII. *Krystallisation des Kaliums.*

Als Prof. Pleischl vor Kurzem Kalium rectificirte, fand derselbe beim Abschrauben des Deckels, auf der kohligen Masse im Rectificationstiegel, ein etwa 0,5 Zoll langes Stück Kalium, welches auf einer Seite convex und auf der andern Seite concav war, entsprechend der Gestalt des Flintenlaufs, aus welchem es wahrscheinlich beim Abschrauben in den Tiegel zurückgefallen seyn mochte. Die concave Seite dieses Stücks, auf einem Uhrglase unter einer sehr dünnen Bergölschicht mit einer guten Lupe betrachtet, zeigte kleine erhabene Krystalle, an denen sich lauter rechte Winkel unterscheiden liefsen. Einige

1) *Berichtigung.* Auf S. 384 mufs die letzte Zeile heifsen: (Queck-)silberoxyd hinzusetzte, nahm diefs nicht eine schwarze, sondern u. s. w.

konnten deutlich als Würfel erkannt werden. Die meiste Aehnlichkeit zeigte diese Krystallisation mit dem künstlich krystallisirten Wismuth und seinen herrlichen Zeichnungen à la Grecque. Dafs die Krystalle wirklich aus Kalium bestanden, davon überzeugte sich Hr. Pl. durch Abschneidung einiger und Legung derselben auf Wasser, wobei sie sogleich mit violetter Flamme verbrannten. (Baumgartner's Zeitschrift, Bd. III S. 1 — wo auch eine Abbildung des mit den kleinen Krystallen besetzten Kaliumstücks gegeben ist).

Was die Wismuthkrystallisation betrifft, so wollen wir bei dieser Gelegenheit erwähnen, dafs man sie nach Quesneville sehr schön bekommt, wenn man Wismuth (wenigstens in der Menge von 3 bis 4 Pfund) in einem Tiegel schmelzt, von Zeit zu Zeit einige Stückchen Salpeter zusetzt, gut umrührt, starke Hitze giebt (um die Zersetzung des Salpeters zu befördern), die Operation einige Stunden fortsetzt, und endlich das Metall, sobald es beim Umrühren eine prächtig grüne oder Goldfarbe zeigt, in einen zuvor erwärmten Röstscherben giefst, dessen Boden man durch eine heifse Platte erwärmt, damit der untere Theil der Masse nicht eher fest werde als die Oberfläche, weil sonst das Metall stellenweis erkalten und dadurch die Krystallisation nicht schön ausfallen würde. Sobald sich durch das Erkalten, was jedoch auch nicht zu langsam geschehen mufs, oben eine Decke gebildet hat, durchbohrt man sie mittelst einer darüber gehaltenen glühenden Kohle und läfst das Flüssige ablaufen. Zerbricht man nach einer halben Stunde die Kruste, so findet man die schönste Krystallisation, zollgrofse, stark glänzende, stahlblaue, purpurrothe oder smaragdgrüne Würfel und quadratische Säulen, die zuweilen hohl und meist treppenförmig auf einander gelagert sind (Journ. d. Pharm. Bd. XVI S. 552. — Geig. Mag. Bd. XXXIV S. 132).

1834. ANNALEN №. 28.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

LXVIII. *Von der Leitungsfähigkeit der feuchten Luft; von P. S. Munck af Rosenschöld*[1]).

Adjunct der Physik zu Lund.

Eine wichtige Frage in der Elektricitätslehre ist gewiſs diese: Welchen Einfluſs hat die Luft, als umgebendes Medium aller Körper, auf die freie Elektricität. Diesen Einfluſs, er sey groſs oder gering, ist allerdings von Wichtigkeit zu kennen, wenn man ein elektrisches Phänomen beobachten oder erklären will.

Es wird allgemein angenommen, daſs die trockne Luft ein Nichtleiter sey, die feuchte dagegen ein so guter Leiter, daſs sie elektrisirten Körpern schnell ihre freie Elektricität entziehe; daher gelingen die elektrischen Versuche gut, wenn das Hygrometer auf Trockniſs zeigt, dagegen schlecht oder gar nicht, wenn es dem Feuchtigkeitspunkt nahe kommt. Weil also die Erfahrung dafür zu sprechen scheint, hat man die Sache für ganz ausgemacht angesehen, und fast Niemand hat sich mit weiteren Untersuchungen beschäftigt.

Als ich mich mit elektrischen Versuchen zu beschäftigen anfing, wurde mir bald diese so schnelle Fortleitung des elektrischen Fluidums in feuchter Luft zweifelhaft. Ich hatte nämlich beobachtet, daſs eine Elektrisirmaschine, welche man im Winter aus einem geheitzten und trocknen Zimmer in die feuchte Luft bringt, nicht sogleich, sondern erst allmälig an Kraft verliert. Ich

1) Auſser der vorliegenden Abhandlung hat mir der geehrte Hr. Verfasser noch drei verwandten Inhalts übersandt, an deren augenblicklichen Aufnahme mich nur die Fülle anderweitiger Gegenstände verhindert, die ich aber in nächster Zukunft den Lesern mitzutheilen bemüht seyn werde. *P.*

war daher geneigt zu glauben, dafs das Wassergas, gleich anderen Gasarten, ein Nichtleiter sey, und dann erst leitend werde, wenn es condensirt wird, und als liquides Wasser die isolirenden Theile des Apparats mit einem Wasserhäutchen überzieht. Von Zeit zu Zeit habe ich Versuche hierüber angestellt; die Untersuchung aber ist schwierig, und erst nach vieler Mühe und bedeutendem Zeitaufwand gelang es mir hierüber zu einiger Gewifsheit zu kommen. Ich will die Versuche hier in derselben Ordnung, wie ich sie vorgenommen habe, beschreiben, weil sie zugleich ein Beispiel abgeben, welche Aufmerksamkeit man auf Untersuchungen dieser Art verwenden mufs, um nicht irre geleitet zu werden.

Um den Feuchtigkeitsgrad der Luft zu bestimmen, habe ich mich eines Federkielhygrometers bedient, welches auf eine ähnliche Art, wie Kummer in Gilbert's Annalen der Physik, Bd. LIX S. 306, beschreibt, von mir verfertigt ist. Dieses Hygrometer hat den Vorzug, dafs es sehr empfindlich ist, und dafs der Punkt der gröfsten Nässe sehr fix ist und sich mit der Zeit nur wenig verändert; die Zwischengrade aber sind, wenigstens bei meinem Exemplare, bei weitem nicht so sicher, und können leicht um einen ganzen Grad fehlweisen. Die Correction für Wärme habe ich durch Eintauchen in Wasser von verschiedenem Wärmegrad bestimmt, wobei ich die Temperatur von 15° C. zum Grunde gelegt habe. Sie beträgt 0°,15 für jeden Temperaturgrad, d. h. eine Aenderung der Wärme von 20° C. entspricht drei Hygrometergraden. Man kann also, wo ich bei Angaben der Feuchtigkeit die Temperatur beigefügt habe, die Correction leicht bestimmen. Mit diesem Instrumente habe ich die Feuchtigkeit der Luft über ein Jahr beobachtet. Oft erreicht sie im Winter, besonders bei neblichter Witterung, ihr Maximum; in den Sommermonaten dagegen steht das Quecksilber gewöhnlich zwischen 60° und 70°, und nie habe ich gröfsere Trocknifs als von 50° beob-

achtet. — Noch mufs ich bemerken, dafs ich mich immer bei meinen Untersuchungen, wenn nicht gerade das Gegentheil gesagt wird, des altparisischen Maafses bedient habe.

Die ersten Versuche waren der nichtleitenden Eigenschaft der feuchten Luft nicht sehr günstig. Hierzu bediente ich mich einer kleinen Leidner Flasche von 24 Quadratzoll belegter Oberfläche. Aufser dem gewöhnlichen, mit einer Kugel versehenen verticalen Draht, befestigte ich noch an den Pfropfen einen zweiten horizontalen, um daran ein Elektrometer zu hängen. Dieses bestand aus zwei Kugeln von Hollundermark, 3‴$\frac{1}{4}$ im Durchmesser, welche an einem 9″ langen, sehr dünnen ungezwirnten und mit einer Auflösung von Chlorcalcium getränkten Flachsfaden aufgehängt waren.

Versuch 1. Die Flasche wurde durch Wärme trokken gemacht und mit dem Elektrometer versehen, nachher schwach elektrisirt und auf den etwas warmen Ofen gestellt. Die Divergenz (der Abstand der Kugeln von einander) war anfangs 2″, und verminderte sich langsam; nach 5 Minuten war sie 17‴. Der Feuchtigkeitsgrad des mäfsig geheitzten Zimmers betrug 59°.

Versuch 2. Die Flasche wurde auf's Neue gewärmt und bis auf 2″ Divergenz geladen, und dann in ein kaltes Zimmer, wo das Hygrometer bis auf 73°$\frac{1}{5}$ herabsank, gestellt. Die Divergenz verminderte sich fast in demselben Augenblicke, als das Elektrometer in die feuchte Luft kam, bis zu einem gewissen Grade, unter welchem sie nur langsam sank. Nach 5 Min. betrug sie 10‴ und nach 15 Min. noch 9‴. Als die Flasche nach dieser Zeit wieder auf den Ofen gebracht wurde, verschwand die Elektricität in wenigen Minuten. — Beide Versuche wurden mit wenig abweichendem Erfolge wiederholt.

Versuch 3. Die Flasche wurde wieder gewärmt und nur auf 9‴$\frac{1}{2}$ Divergenz geladen. Als ich sie nun in die Kälte

brachte, nahm die Spannung in den ersten Secunden wenig oder gar nicht ab, und nach 5 Minuten betrug sie noch 8‴.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dafs die feuchtere Luft, wenigstens bei höherer Spannung, mehr leitet als die trocknere. Jedoch glaubte ich damals, dafs die gröfsere Leitungsfähigkeit des Fadens in feuchter Luft, durch die Anziehung des Chlorcalciums zum Wasser noch erhöhet, eine gröfsere Zerstreuung der freien Elektricität bewirkt hätte.

Weil ich bemerkte, dafs der Flachsfaden die Intensität sehr schwächte, stellte ich mehrere Versuche ohne Elektrometer an. Die Flasche wurde nach Erhitzen des unbelegten Theils mit 16 Umdrehungen einer schwach wirkenden Elektrisirmaschine geladen und die Menge der zurückbleibenden Elektricität nach dem Gefühle der Entladung durch die Arme geschätzt. Nach der Ladung wurde die Flasche abwechselnd auf den etwas warmen Ofen und in die freie und sehr feuchte Luft gebracht, und nach einer gewissen Zeit (gewöhnlich 5 Min.) entladen. Die Feuchtigkeit der Luft im Zimmer betrug 62° $\frac{1}{2}$, im Freien dagegen wenigstens 96°, während die Temperatur an jenem Ort 13° und an jenem ungefähr 0° war. — Obgleich diese Versuche aus Ursachen, die ich damals nicht entdecken konnte, ziemlich von einander abwichen, ergab sich doch, dafs die so feuchte Luft im Freien überhaupt der Flasche nicht mehr Elektricität raubte als die weit trocknere auf dem Ofen. Einmal war sogar der Schlag, welchen die Flasche, nachdem sie 5 Minuten in der feuchten Luft gestanden, gab, demjenigen fast völlig gleich, welchen man unmittelbar nach der Ladung fühlte, und verursachte einen ziemlichen Stofs in dem Ellenbogen; wenn aber die Flasche nicht im Voraus erwärmt wurde, war der Schlag, wegen Condensirung der Feuchtigkeit am unbelegten Theile, nach derselben Zeit unmerklich.

Da ich bemerkt hatte, dafs das Quadrantenelektrometer bei weitem nicht so viel Elektricität zerstreut als das obige Flachsfadenelektrometer, befestigte ich jenen unmittelbar an den Draht der Flasche, und stellte folgende Versuche an, welche sehr übereinstimmten.

Versuch 4. Die Flasche wurde nach Erhitzung genau auf 30° des Quadrantenelektrometers geladen und sogleich unter freien Himmel gesetzt; weil es aber ein wenig wehte, war es nicht möglich den Stand des Zeigers hier mit Genauigkeit zu beobachten. Ich brachte daher die Flasche nach 3 Min. Zeit so geschwind als möglich wieder in's Zimmer, und beobachtete hier, dafs der Zeiger auf 22° gesunken war. Nachher machte ich denselben Versuch im Zimmer, nachdem ich die Flasche nach Wiedererwärmung und Elektrisirung auf den trocknen, aber wenig warmen Kachelofen gestellt hatte. Das Elektrometer sank hier binnen 3 Min. von 30° bis auf 24°.

Diesen Versuch wiederholte ich zwei Mal, und das Elektrometer fiel jedesmal im Freien auf 22° und bei dem Gegenversuche im Zimmer auf 23°. Der Unterschied der Menge von Elektricität, welche in feuchter und trockner Luft fortgeleitet wird, ist also unter diesen Umständen sehr gering, und kann wohl nur durch Condensirung von ein wenig Wasser beim Wiederbringen der Flasche in die wärmere Luft herrühren.

Sämmtliche Versuche, die ich bisher angeführt habe, sind an einem Tage (18. Jan. 1833), da sich der Hygrometerstand im Zimmer und im Freien nur wenig veränderte, angestellt. Sie beweisen offenbar, dafs wenn auch die feuchte Luft unter gewissen Umständen das elektrische Fluidum leichter als die trockne Luft fortleitet, sie doch gewifs nicht so viel Elektricität als man geglaubt hat zerstreut.

Bisher hatte ich nur Versuche angestellt mit einer Ladungsflasche, welche fester ihre Elektricität zurückhält, und wobei nur ein geringer Theil der elektrisirten Oberfläche

mit der äufseren Luft in Berührung steht. Ich nahm mir daher vor, auch einfach elektrisirte Körper der Einwirkung der feuchten Luft auszusetzen. Hierzu benutzte ich zuerst das vorher erwähnte Flachsfadenelektrometer, an einem zwei Fufs langen Faden von roher Seide isolirt. Diesen Stoff wählte ich darum als Isolator, weil er, nach Cavallo, sogar bei feuchter und regnigter Witterung, sehr geschickt dazu ist. Die Versuche wurden am 22., 23. und 24. Januar angestellt.

Versuch 5. Das Elektrometer wurde mitten im geheitzten Zimmer aufgehängt und durch die voraus geladene Flasche elektrisirt. Die Divergenz war anfangs 1″ bis 1″½, verminderte sich aber schnell in wenigen Augenblicken bis auf einen gewissen Grad, welcher lange fast derselbe blieb. Nach 11 Minuten berührten die Kugeln einander. — Derselbe Versuch wurde zu verschiedenen Zeiten wiederholt, aber nie mit ganz demselben Erfolge. Die Dauer der Divergenzen war bei verschiedenen Versuchen 13, 8, 6, 7 und 9 Min. Eine stärkere Elektrisirung verlängerte nicht die Zeit, während welcher die Divergenz noch merkbar war, so wie auch eine beträchtliche Abkürzung der isolirenden Faden dieselbe nicht verminderte. Das Hygrometer zeigte während der Versuche ungefähr 60° und das Thermometer 13°.

Versuch 6. Das Elektrometer wurde auf dieselbe Weise in einem kalten Nebenzimmer, wo die Temperatur +4° und die Feuchtigkeit 77°½ war, aufgehängt und nachher elektrisirt. Die Elektricität verschwand hier weit früher, und die Kugeln berührten einander schon nach 1½ Min. — Bei Wiederholungen dieses Versuches war die Divergenz nach 1, 2, 1½ und 2 Min. verschwunden. Abkürzung des seidenen Fadens bis auf 6″ bewirkte keine schnellere Zerstreuung der Elektricität.

Versuch 7. Das Elektrometer wurde im Freien, wo die Temperatur −1°½ und die Feuchtigkeit 94°½ war, aufgehängt. Ich überzeugte mich, dafs die Divergenz höch-

stens 3 Secunden dauerte; oft war sie gleich nach der Elektrisirung verschwunden. Auch hier war die Abkürzung des Fadens von keinem Einfluſs; ein Beweis, daſs fehlerhafte Isolirung die schnelle Zerstreuung der Elektricität nicht allein bewirkte. Auſserdem hatte ich gefunden, daſs das Elektrometer, welches mit seinem Faden dieser feuchten Luft lange ausgesetzt war, doch gleich gut wie vorher seine Elektricität zurückhielt, wenn es schnell in's trockne Zimmer gebracht und daselbst elektrisirt wurde.

Versuch 8. Das Elektrometer wurde über der Thür des Ofens so aufgehängt, daſs es dem trocknen und warmen Luftstrome, der davon aufstieg, ausgesetzt war. Es divergirte 20 Min., und noch etwas länger als ich den Versuch wiederholte.

Diese Versuche schienen zwar beim ersten Anblick unzweideutig zu beweisen, daſs die feuchte Luft weit besser leite als die trockne; doch wurde bei weiterem Nachdenken auch folgende Erklärung wahrscheinlich: Der feine Faden, an dem die Kugeln aufgehängt sind, hat mehre äuſserst feine Spitzen, welche nicht anders als noch einfachere und feinere Fäden, woraus der dickere zusammengesetzt ist, zu betrachten sind. Diese losgerissenen Fäden sind unstreitig daran Schuld, daſs das Elektrometer auch in trockner Luft keine bedeutende Spannung annehmen kann. In feuchter Luft muſs diese Eigenschaft der Spitzen, Elektricität zu zerstreuen, noch merkbarer werden, bloſs dadurch, daſs der Faden selbst, und besonders die losgerissenen Spitzen, gleich nach der Hinausbringung in die feuchte Luft, eine gröſsere Menge Wasser anziehen. Dadurch wird die Leitungsfähigkeit, und folglich auch die Fähigkeit der Spitzen, Elektricität zu zerstreuen, vermehrt; und wenn sie wieder in trockne Luft gebracht werden, lassen sie schnell einen Theil ihres Wassers fahren und leiten weniger. Daſs diese Reaction zwischen den mit Chlorcalcium überzogenen Spitzen und dem Wassergas der Luft sehr geschwind, und fast augenblick-

lich erfolgen müsse, ist leicht zu begreifen, wenn man die grofse Anziehung des Chlorcalciums zum Wasser und die aufserordentliche Feinheit der Spitzen bedenkt. Die Anomalien, die man oft bei Versuchen, welche auf dieselbe Weise und an einem Orte, unter denselben Umständen angestellt sind, gewahr wird, scheinen auch durch die Veränderung in der Anzahl und Lage, welcher die Spitzen immer ausgesetzt sind, erklärbar zu seyn.

So genugthuend mir auch diese Erklärung vorkam, wurde sie doch durch Versuche, die ich nachher anstellte, weniger wahrscheinlich.

Versuch 9. Während das Elektrometer im trocknen Zimmer hing, wurde der Flachsfaden auf die Weise nafs gemacht, dafs er zwischen nassen Fingern gestrichen und gleich darauf elektrisirt ward; die Divergenz aber verschwand nicht früher als gewöhnlich.

Ich verfertigte mir nachher ein Elektrometer, von dem vorigen nur dadurch verschieden, dafs der sehr dünne Flachsfaden nicht mit Chlorcalciumlösung getränkt war. Es hatte noch mehr als das vorige sehr feine hervorstehende Spitzen. Mit diesem Elektrometer wiederholte ich einige der vorigen Versuche, fand aber, dafs es noch früher als das ältere Elektrometer seine Elektricität verlor. Im geheitzten Zimmer verschwand die Divergenz bei drei Versuchen nach 4 bis 5 Min., und im Freien nach wenigen Secunden. Wurde das Elektrometer mit dem isolirenden Faden vor der Aussetzung der feuchten Luft gut getrocknet, divergirte es etwas länger, 7 bis 8 Secunden oder mehr.

Aus diesen Versuchen geht es denn hervor, dafs nicht das Chlorcalcium die schnellere Zerstreuung der freien Elektricität in feuchter Luft bewirkt. Kann also blofs die Anziehung der vegetabilischen Stoffe des Fadens zum Wasser diefs bewirken, oder mufs man annehmen, dafs die mit Wassergas geschwängerte Luft wirklich mehr leite als die trockne? Ich befand mich in dieser Rücksicht

ı grofser Ungewifsheit, und war neugierig zu sehen, wie ich abgerundete Körper verhalten möchten. Ich veruchte es daher mit einem blechernen Conductor von cyndrischer Form, 12″ lang und 2″$\frac{3}{4}$ dick. Dieser wurde n einem 2′ langen Faden von grüner gezwirnter Seide, velche fast eben so gut als die rohe isolirt, aufgehängt, nd die Stärke der Elektricität blofs durch die Gröfse er Funken bestimmt.

Versuch 10. Ich elektrisirte den Conductor im geeitzten Zimmer, wo die Temperatur 13° und die Feuchigkeit 61° war, mit der kleinen Ladungsflasche, welche uf 40° des Quadrantenelektrometers geladen wurde. Nach einer Minute war der Funke zwar geschwächt, doch iemlich stark, und nach 5 Min. noch merkbar, aber sehr chwach.

Versuch 11. Derselbe Versuch wurde nun im kalen Zimmer, wo die Temperatur 3°$\frac{1}{2}$ und die Feuchtigeit (corrigirt) 80°$\frac{1}{2}$ war, angestellt. Der Funke war chon nach einer Minute nicht stärker als beim vorigen Versuche nach 5 Min., und nach dieser Zeit war fast alle Elektricität am Conductor verschwunden.

Beide Versuche (10 und 11) wurden mit fast demelben Erfolge wiederholt.

Versuch 12. Der Conductor wurde im Freien, wo las Thermometer —2°$\frac{1}{2}$, und das Hygrometer, wegen les eingetretenen Nebels, ungefähr 101°,5, also corrigirt 98°,8 zeigte, aufgehängt und elektrisirt. Er blieb kaum 8 Secunden elektrisch.

Weil diese Versuche ganz gegen meine Erwartung usfielen, wurde mir nun der isolirende Seidenfaden verlächtig, und ich entschlofs mich, statt dessen Glasröhren zu Isolatoren zu wählen. Ich benutzte daher bei den folgenden Versuchen den Conductor meiner Zeugmaschine, welcher dem vorigen ganz glich, und auf zwei 9″ langen mit Bernsteinfirnifs überzogenen Glasröhren ruhte.

Versuch 13. Die Glasröhren wurden von dem Con-

ductor entfernt, über eine halbe Stunde im Ofen erwärmt und dann wieder inwendig in die Blechröhre des Conductors eingepafst. Dieser wurde nun abwechselnd im kalten und warmen Zimmer durch die auf 40° geladene Flasche elektrisirt, und der Funke nach einer Minute hervorgelockt. Dieser war im kalten Zimmer wenigstens eben so stark wie im warmen, und an jenem Orte bedeutend stärker als beim Versuche 11. Die Temperatur des warmen Zimmers war 12° ½ und dessen Feuchtigkeit 62° bis 63°. Die Feuchtigkeit des kalten Zimmers dagegen (corr.) 78°.

Versuch 14. Nachdem die Glasröhren wieder über eine halbe Stunde erwärmt waren, wurde der Conductor darauf gestellt, und in's Freie, wo die Temperatur —1° ½ und die Feuchtigkeit corr. 94° ½ war, gebracht. Er wurde wie gewöhnlich mit der Flasche, auf 40° geladen, elektrisirt. Nach Verlauf einer Minute war der Funke nicht merkbar schwächer als bei dem vorigen Versuche in trockner Luft. Nun wurde der Conductor in das warme Zimmer zurückgebracht und elektrisirt. Der Funke aber war nach derselben Zeit nicht stärker als im Freien. Der Conductor wurde wieder in's Freie gebracht und wie gewöhnlich elektrisirt. Der Funke war dieses Mal nach einer Minute sehr stark, und nicht merkbar schwächer als wenn derselbe gleich nach Elektrisirung hervorgelockt worden wäre. Ich elektrisirte von Neuem, aber nun war der Funke nach derselben Zeit schwächer.

Hieraus scheint es also zu folgen, dafs die schnelle Zerstreuung der Elektricität in feuchter Luft bei den Versuchen 11 und 12 dem seidenen Faden zugeschrieben werden mufs. Folgender Versuch ist in dieser Rücksicht völlig entscheidend.

Versuch 15. Die Glasröhren wurden stark erwärmt, und noch warm in den Conductor, an dem der obige 2 Fufs lange Seidenfaden befestigt war, eingesetzt. Dann wurde der Conductor mit seinem Gestelle, welches der

Seidenfaden berührte, sogleich in's Freie gebracht und wie gewöhnlich elektrisirt. Die Intensität nahm so geschwind ab, dafs der Funke nach 7 bis 8 Sec. kaum hörbar, und nach 15 bis 16 Sec. im Dunkeln kaum sichtbar war. Dann nahm ich den Seidenfaden weg und elektrisirte den Conductor wieder. Jetzt erhielt sich die Elektricität gut und der Funke war nach einer Minute ziemlich stark. Diese Versuche mit und ohne Seidenfaden konnte ich mehrere Male mit demselben Erfolge wiederholen, bis endlich die Glasröhren ganz kalt waren und nicht länger isolirten.

Es scheint daher ausgemacht zu seyn, dafs Seidenfäden, wenn sie auch gut getrocknet sind, in feuchter Luft sehr schlecht isoliren, und man mufs also annehmen, dafs sie gleich nach dem Hineinbringen in diese auswendig mit einem Wasserhäutchen belegt werden, welches die Elektricität fortleitet. Bei Glasröhren dagegen, welche längere Zeit eine höhere Temperatur behalten können, findet diefs nicht statt.

Durch die Versuche, die ich bis jetzt angestellt habe, ist die Frage, ob die feuchte Luft die Elektricität fortleite, in so weit beantwortet, dafs sie abgerundeten Körpern nicht mehr Elektricität als die trocknere entzieht. Ob aber diefs auch bei zugespitzten Körpern, welche Elektricität ausströmen lassen können, stattfindet, ist noch nicht ausgemacht. Man findet nämlich, dafs die schnelle Abnahme der elektrischen Intensität, die eintritt, wenn das elektrisirte Flachsfadenelektrometer in feuchte Luft gebracht wird, zwar zum Theil, aber nicht ganz der schlechten Isolirung des Seidenfadens zugeschrieben werden mufs.

Hier mufs ich eines Umstandes erwähnen, auf welchen Beccaria [1]) und Cavallo [2]) bei ihren Versuchen über die atmosphärische Elektricität aufmerksam wur-

1) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. LI S. 52.

2) Vollständige Abhandlung von der Elektricität, Bd. I S. 342.

den, und welcher einen directen Beweis für die gröſsere Leitungsfähigkeit der feuchten Luft abzugeben scheint. Nach ihrer Erfahrung sammelt die Schnur des elektrischen Drachens die Elektricität der Luft um so schneller je feuchter diese ist, d. h. wenn die Schnur ableitend berührt wird, erreicht dieselbe weit schneller den vorigen Grad der Spannung bei feuchter als bei trockner Witterung. Man findet leicht, daſs diese Erfahrung eben so wenig als die schnelle Abnahme der Elektricität bei meinen Versuchen mit dem Flachsfadenelektrometer einen directen Beweis für die gröſsere Leitungsfähigkeit der feuchten Luft seyn kann; weil die hanfene Schnur, deren sich die beiden Naturforscher bedienten, sehr viele Spitzen, die leicht Feuchtigkeit anziehen, haben muſste. Ich selbst habe in den Jahren 1824 und 1825 mehrere Versuche mit elektrischen Drachen zu verschiedenen Jahreszeiten angestellt, und bediente mich statt der hanfenen Schnur eines hinlänglich starken Messingdrahtes, der aus mehreren, an ihren Enden durch leinene Fäden zusammengefügten Stücken zusammengesetzt war. Da diese Versuche fast in Vergessenheit gerathen waren, durchlief ich das darüber geführte Tagebuch, um zu sehen, welchen Einfluſs die Feuchtigkeit der Luft auf die Elektricität des Drahtes gehabt haben möchte; aber immer wurde ich über die groſse Langsamkeit, mit welcher die Elektricität der Luft, ausgenommen bei Regen, in denselben übergegangen war, verwundert. Ich halte es daher für nicht unwahrscheinlich, daſs der Draht bei schwachen Intensitäten gar keine Elektricität angenommen hätte, wenn die leinene Ligatur nicht da gewesen wäre. Also steht auch meine frühere Erfahrung mit den jetzigen Versuchen mit abgerundeten Körpern in Uebereinstimmung.

Man sieht, daſs ich mich mit meiner Untersuchung über die Leitungsfähigkeit der feuchten Luft bei weitem nicht im Reinen befand, und es war daher nöthig die Versuche fortzusetzen; die Witterung aber wurde bald trockner

d meine Aufmerksamkeit auf andere Gegenstände ge-
:htet. Erst später, im Monate Juli, fand ich Gelegen-
it die Untersuchung mit Hülfe einer Glasglocke weiter
treiben, und zuletzt gelang es mir, jedoch mit einiger
:hwierigkeit, jeden Zweifel wegzuräumen.

Die Glasglocke, die ich hierzu gebrauchte, war un-
n beinahe 5″ weit, aufwärts etwas schwächer, und endete
t einem engen Halse 5‴ lang und 8‴ dick. Die Höhe
r Glocke, aufser dem Halse, betrug 10″$\frac{1}{2}$. Eine Glas-
hre, 6″ lang und 3‴$\frac{1}{2}$ weit, von altem und sehr gut
›lirendem Glase, wurde mit einer guten Harzcomposi-
›n so überzogen, dafs nur ein Zoll in der Mitte frei
ieb, und an dieser Stelle wurde sie mit Leder so um-
ben, dafs sie in den Hals der Glocke nach Art eines
ropfens eingesetzt werden konnte. Durch die Glasröhre
urde ein $\frac{3}{5}$‴ dicker und 11″ langer Eisendraht geleitet,
ıd so gebogen, dafs er unten mit einem Haken und
›en mit einem 4″$\frac{1}{4}$ langen horizontalen Arm sich endete.

Bei den folgenden Versuchen stand das Thermometer
Zimmer, immer zwischen 20° bis 23° und der Hy-
ometer zwischen 60° bis 70°.

Versuch 16. Im Zimmer, wo ich die Versuche an-
ellte, zeigte das Thermometer 21°$\frac{1}{4}$ und das Hygrome-
r 66°$\frac{1}{2}$; in der Glasglocke dagegen, welche blofs auf
apier stand, war die Luft etwas feuchter, ungefähr 69°.
as Glasrohr wurde erwärmt, und das neuere Elektro-
eter, dessen Flachsfaden nicht in Chlorcalciumlösung
:tränkt war, an den Haken gehängt, und in die Glocke
weit eingeführt, dafs die Oeffnung durch den leder-
:n Beschlag der Röhre verschlossen war. Nachher wurde
:r Elektrometer, dessen Kugeln mehrere Zoll vom Bo-
:n abstanden, mittelst der kleinen Ladungsflasche, wel-
ıe auf 10° geladen war, elektrisirt. Die anfängliche In-
nsität verminderte sich sehr geschwind, das Elektrome-
r aber erhielt sich lange ungefähr bei 2‴$\frac{1}{2}$ Divergenz,
ıd erst nach 53 Min. war diese völlig verschwunden.

Nach 1 Stunde 54 Min., als der Eisendraht mit einem Cavallo'schen Elektrometer (jedoch nach gröſserem Maaſsstabe verfertigt) berührt wurde, divergirte dieses ungefähr 1‴½. Durch Versuche überzeugte ich mich, daſs wenn die Kugeln des Flachsfadenelektrometers einander berührten, doch so viel Elektricität übrig war, daſs Cavallo's Elektrometer 3‴½ divergirte. — Bei Wiederholung dieses Versuches fand ich, daſs die gröſste Divergenz, welche der Elektrometer annehmen konnte, ungefähr 5‴ gleich war.

Versuch 17. Die Glocke wurde mit kaltem Wasser, welches nur 2‴ bis 3‴ aufstieg, gesperrt, und so mit dem Elektrometer die Nacht über sich selbst überlassen. Morgens früh isolirte das Glasrohr so schlecht, daſs die Kugeln nach Elektrisirung sogleich an einander fuhren; das Rohr wurde daher herausgenommen und nach Erwärmung wieder mit dem Elektrometer an der vorigen Stelle befestigt. Ich fand, daſs die Divergenz weit schwächer war als gestern, und schon nach 2 Min. aufhörte. Nach einer ganzen Stunde afficirte jedoch der Draht noch Cavallo's Elektrometer, welchem die messingene Kappe, um die Oberfläche zu vermindern, abgenommen war, bis auf 3‴. Ich schlieſse daraus, daſs die Intensität, wenn sie bis auf einen gewissen Grad abgenommen hat, lange dieselbe bleibt. Bei Wiederholungen des Versuches fand ich, daſs die Gröſse, und besonders die Dauer der Divergenz von sehr veränderlichen Ursachen, welche man nicht voraus bestimmen kann, abhängt. Ich beobachtete daſs die gröſste Divergenz, welche das Elektrometer ertragen konnte, nur 1‴⅔ betrug, und daſs die Dauer derselben bisweilen kürzer als die obige von 2 Min. war, bisweilen dagegen 6, 8, ja bis auf 19 Min. betrug. Alle Versuche stimmten noch darin überein, daſs die Intensität ein gewisses Minimum hat, unter welchem die Zerstreuung der Elektricität sehr langsam vor sich geht.

Um den Feuchtigkeitsgrad der Glocke zu bestimmen,

wurde das Elektrometer herausgenommen, und die Hygrometerröhre so weit eingeführt, dafs der Federkiel etwas unter der Mitte der Glocke stand. Nach Verlauf von zwei Stunden zeigte der Hygrometer 87° ½ und blieb dabei stehen. Ich verschlofs dann die Oeffnung der Glocke genau mit Papier, welches um die Glasröhre gewickelt war, aber das Quecksilber sank binnen einer ganzen Stunde nicht tiefer. Der Feuchtigkeitsgrad der Luft war also in der Glocke, weil das Thermometer 20° ½ angab, 88° ¼, und veränderte sich weder durch Oeffnen noch Verschliefsen der Glocke.

Um die Frage, ob Spitzen wirklich in feuchter Luft leichter als in trockner ausströmen, ganz zu lösen, fand ich, dafs es nöthig war Metallspitzen anzuwenden, deren Leitungsfähigkeit begreiflicherweise immer dieselbe bleibt. Ich richtete mir also zwei Elektrometer von Metalldrähten ohne Kugeln ein, welche sich oben in Ringen endeten, und in den Löchern einer Metallplatte aufgehängt wurden. Das erste war aus dem Messingdrahte No. 9 verfertigt, und seine Pendel waren 2″ 8‴ ½ lang. Die Pendel des zweiten Elektrometers waren zwei haarfeine Silberdrähte und etwas kürzer.

Versuch 18. Das erste Elektrometer wurde durch ein Loch in der Metallplatte an den Haken des Eisendrahts gehängt, und nach Einführung in die Glocke mit der Flasche, welche auf 5° geladen war, elektrisirt. Sobald diese entfernt war, fielen die Pendel schnell näher zusammen, und divergirten nach 12 Sec. nur 2‴ ½, nach 30 Sec. 2‴ und nach einer Minute 1‴ ¾. Hiernach erhielt sich die Divergenz lange bei ungefähr 1‴, Bei der ersten Wiederholung des Versuches erhielt ich bei gleichen Zeiten ungefähr dieselben Zahlen; als ich aber das Rohr weggenommen und erwärmt hatte, waren die Divergenzen ziemlich abweichend. Die gröfste Divergenz, welche ich 6 Sec. nach der Elektrisirung wahrnahm, betrug 4‴ ½ und die kleinste 3‴ ½.

Versuch 19. Nach Erwärmung der Glasröhre wurde das feinere Metalldraht-Elektrometer an den Haken gehängt und in die Glocke eingeführt. Nachdem es von der Flasche mehr Elektricität erhalten hatte als es behalten konnte, divergirten die Pendel nach 6 Sec. 6‴$\frac{3}{4}$, nach 30 Sec. 5‴$\frac{1}{4}$, nach einer Minute 4‴ und nach 5 Min. 3‴. Ein anderes Mal erhielt ich nach 6 Sec. 8‴, nach 30 Sec. wie nach einer Minute 6‴$\frac{1}{2}$ und nach 5 Min. 5‴$\frac{3}{4}$. Die Abnahme der Intensität war also nicht regelmäfsig und die Versuche mit den vorigen nicht übereinstimmend. — Durch Vergleichung dieses Elektrometers mit Volta's zweitem Elektrometer (welches dieselbe Intensität mit fünf Mal kleinerem Bogen als das erste angiebt) fand ich, dafs jenes genau die doppelte Empfindlichkeit besafs, so dafs die Divergenz von 7‴ jenes mit 7° (halben Linien) dieses, und 4‴ jenes mit 4° dieses correspondiren.

Nachher wurde die Glocke mit warmem Wasser gesperrt. Sie verdunkelte sich sogleich durch Wasserniederschläge, und das Hygrometer, welches hinein gesetzt ward, sank schnell und blieb nach einer halben Stunde auf 98° stehen. Da die Temperatur der Luft in der Glocke durch Einwirkung des warmen Wassers noch etwas höher als die umgebende seyn mufste, betrug die Correction gewifs 2°, und die Feuchtigkeit mufste also auf ihr Maximum gekommen seyn.

Versuch 20. Sobald die Wände der Glocke, nach dem Abfliefsen einiger Wassertropfen, das Inwendige zu sehen erlaubten, wurde das Glasrohr stark erwärmt und mit dem ersten Metallelektrometer in die Glocke eingesetzt. 6 Sec. nach der Elektrisirung divergirten die Drähte 2‴$\frac{3}{4}$, nach 30 Sec. und einer Minute 1‴$\frac{2}{3}$. Bei der ersten Wiederholung des Versuches beobachtete ich nach 6 Sec. 3‴$\frac{3}{4}$, nach 30 Sec. 3‴ und nach einer Minute 2‴$\frac{3}{4}$. Nach 5 Min. war die Divergenz 2‴ und nach 10 Min. 1‴$\frac{1}{2}$, also die Abnahme der Elektricität auch in dieser *mit* Wassergas völlig gesättigten Luft, unter einer gewis*sen* Intensität, sehr langsam.

Versuch 21. Das Glasrohr wurde wieder erwärmt und mit dem zweiten Elektrometer wieder in die Glocke gesetzt. Die Divergenzen waren nach verschiedenen Versuchen, welche übrigens nicht gut übereinstimmten, noch gröſser als bei Versuch 19. Ich beobachtete das erste Mal nach 6 Sec. $8''' \frac{1}{2}$, nach 30 Sec. $5''' \frac{2}{3}$ und nach einer Minute $5''' \frac{1}{2}$. Das zweite Mal nach denselben Zeiten $8''' \frac{1}{3}$, $7''' \frac{3}{4}$ und $7''' \frac{1}{4}$. Nach 5 Min. betrug die Divergenz $5''' \frac{1}{4}$ und nach 10 Min. war noch so viel Elektricität übrig, daſs die Drähte 3''' divergirten.

Versuch 22. Das Glasrohr wurde, nach Erwärmung, mit dem Flachsfaden-Elektrometer in die Glocke gesetzt. Anfangs konnte dieses ganz und gar keine Divergenz behalten, sondern die Kugeln fielen sogleich zusammen, sobald die Flasche weggenommen ward; als ich aber den horizontalen Eisendraht mit Cavallo's Elektrometer berührte, fand sich, daſs er sogar nach 5 Min. noch merklich elektrisch war, und dieses auf 1''' Divergenz brachte. Bei wiederholten Versuchen divergirte das Elektrometer in der Glocke nach Elektrisirung 5, höchstens 8 Sec.

Durch diese Versuche wurde ich noch mehr in der Meinung bestärkt, daſs die leichtere Ausströmung der Spitzen in feuchter Luft nur dann stattfindet, wenn dieselben nur durch ihren Wassergehalt leiten; denn obgleich die Versuche in der Glasglocke nicht sehr übereinstimmten, findet man doch, daſs die Divergenz der Metalldrähte wenigstens eben so stark und dauernd ist in einer Luft, welche das Maximum der Feuchtigkeit erreicht hat, als in einer, welche nur 88° feucht ist.

Versuch 23. Weil ich nun Versuche in trockner Luft anstellen wollte, nahm ich die Glocke vom Wasser weg, trocknete sie sorgfältig und setzte sie über einen kleinen Teller mit concentrirter Schwefelsäure. Das Hy-

grometer, welches in die Oeffnung der Glocke eingesetzt war, stieg schnell und erreichte schon nach 4 Min. 45°. Weil aber der wahre Grad der Trocknifs erst nach mehreren Stunden bestimmt werden konnte, nahm ich das Hygrometer weg und setzte statt dessen das Glasrohr mit dem ersten Metalldraht-Elektrometer hinein. Ich erhielt gegen Erwarten weit gröfsere Divergenzen als in feuchter Luft, und die Versuche stimmten hier besser überein. Das erste Mal beobachtete ich nach 6 Sec. 9‴, nach 30 Sec. 7‴ $\frac{1}{2}$, nach einer Minute 7‴ $\frac{1}{4}$ und nach 5 Minuten 5‴. Das zweite Mal waren die Divergenzen nach denselben Zeiten 9 $\frac{1}{4}$, 8, 7 $\frac{3}{4}$ und 6‴ $\frac{1}{2}$. Die gröfste Divergenz, welche nach 6 Sec. beobachtet wurde, betrug 9‴ $\frac{3}{4}$.

Versuch 24. Das kleinere Metallelektrometer wurde an den Haken gehängt und in die Glocke eingeführt. Auch jetzt waren die Divergenzen um vieles gröfser als in feuchter Luft bei Versuch 19 und 21. Ich beobachtete das erste Mal nach 6, 30 und 60 Sec. gleich grofse Divergenzen = 12‴ $\frac{1}{2}$. Ein anderes Mal waren sie nach denselben Zeiten 13 $\frac{1}{4}$, 12 $\frac{2}{3}$ und 12‴ $\frac{1}{2}$. Die gröfste Divergenz, welche ich nach 6 Sec. beobachtete, war 14‴. Ich befestigte nachher ein Stück von demselben Silberdrahte, woraus das Elektrometer verfertigt war, an dem horizontalen Arm des Eisendrahts, um zu sehen, ob die Divergenzen durch Einwirkung der äufseren feuchteren Zimmerluft auf dessen Spitze vermindert werden würden; diefs aber bestätigte sich ganz und gar nicht. — Durch Erhitzen des Hygrometers in der Glocke fand ich, dafs die Feuchtigkeit der eingeschlossenen Luft höchstens 30° betrug.

Durch letztere Versuche, welche ganz anders, als ich erwartet hatte, ausfielen, war ich also in die vorige Ungewifsheit zurückgekommen. Vergebens bemühte ich mich eine Erklärung zu finden, welche die sehr widersprechenden Versuche in Uebereinstimmung bringen konnte. Ich hatte die Sache beinahe ganz aufgegeben, als ich eine *Methode* erdachte, welche meiner Meinung nach ganz ge-

wifs zum Ziele führen würde. Ich nahm nämlich zwei ganz gleiche Glascylinder, 5″½ hoch und 2‴ weit, welche mit einem etwas engeren Halse endigten, und gofs in den einen etwas Schwefelsäure, in den anderen etwas Wasser hinein. Um Ableitung der Elektricität zu bewirken wurde jener mit Streifen von Bleifolie, welche von der Säure aus, längs der inwendigen Wand, nach der äufseren Seite gingen, versehen. Der nasse Cylinder wurde an seiner ganzen inwendigen Oberfläche mit Löschpapier belegt, welches sich immer nafs erhielt und dadurch die Ausdünstung vermehrte. Durch Versuche fand ich, dafs der Feuchtigkeitsgrad im nassen Cylinder, selbst wenn er offen war, 92° betrug, und im trocknen ungefähr 31°; der Unterschied war also ziemlich grofs. Wenn ich nun eine Spitze der Einwirkung trockner oder feuchter Luft aussetzen wollte, war es nur nöthig dieselbe in einen von den Glascylindern einzuführen, ohne dafs man befürchten durfte, dafs fremde Einflüsse, z. B. die bei verschiedenen Versuchen nicht gleich gute Isolirung des Glases, auf die Resultate störend wirken würden.

Um die Beobachtungen zu erleichtern, wurde eine papierne Scale, welche in Linien getheilt war, an die Wand der Glocke geleimt [1]), und diese war also ganz wie ein Elektrometer eingerichtet. Ich habe immer das gröfsere Metalldraht-Elektrometer benutzt, welches sich stets, um gröfsere Divergenzen zu erhalten, in dem durch Schwefelsäure getrockneten Medium befand. Durch eine genaue Vergleichung dieses Elektrometers mit Volta's zweitem Elektrometer habe ich folgende kleine Vergleichungstabelle erhalten:

1) Eigentlich sollte eine Correction für die Rundung des Glases gemacht werden; der Fehler aber wird sehr unbedeutend, und man sieht leicht ein, dafs von so grofser Genauigkeit der Zahlen hier nicht die Rede seyn kann.

Das Metalldraht-Elektrometer.	Das zweite Elektrometer Volta's.
7‴	15°
6	13
5	10½
4	8
3	6
2	4

Es ergiebt sich hieraus, dafs beide Elektrometer fast gleich empfindlich sind, besonders bei geringerer Intensität. Ich überzeugte mich, dafs die gröfste Divergenz, welche das Metalldraht-Elektrometer ertragen konnte, 12‴ gleich war. Um zufälligen Ausströmungen vorzubeugen, wurden alle Spitzen der Drähte, ausgenommen diejenigen, deren Wirkung untersucht werden sollte, mit kleinen Lackkugeln bedeckt. Bei dem Elektrisiren bediente ich mich immer der kleinen Ladungsflasche, welche auf 5° des Quadrantenelektrometers geladen war. Die Cylinder wurden, wenn sie nicht in Gebrauch waren, verschlossen.

Gegen die Versuche selbst könnte man vielleicht folgende Einwürfe machen, die ich zuerst beantworten will:

Erstens: dafs die Strömung aus der Spitze, welche in den Cylinder eingeführt wird, durch die Nähe der Wände vermehrt werden könnte.

Zweitens: dafs die Luft und die Wände der Cylinder bei anhaltender Elektrisirung elektrisch werden könnten, und so die Ausströmung der Spitzen erschwert würden.

Drittens: dafs die Wände der Cylinder vertheilend auf die Drähte wirken könnten und dadurch die Intensität schwächten.

Was das Erste betrifft, habe ich mich überzeugt, dafs es niemals bei so schwachen Spannungen, wie sie hier angewandt werden, eintritt; denn selbst in dem nassen Cylinder kann man die Spitze des Drahts sehr nahe an

das nasse Papier bringen, ohne dafs die Ausströmung stärker wird.

Was das Zweite betrifft, habe ich niemals eine Anhäufung der Elektricität in dem nassen Cylinder wahrgenommen, wie dieses auch wegen der so schnellen Ableitung kaum möglich ist; in dem trocknen dagegen kann es bisweilen nach anhaltender Elektrisirung geschehen. Man kann jedoch die Gläser in dieser Rücksicht leicht prüfen, wenn man nach dem Versuche ein empfindliches und isolirtes Elektrometer hineinbringt. Uebrigens habe ich mich bei den genausten Versuchen in trockner Luft eines weit gröfseren viereckigen Glases bedient.

Das Dritte ist gewifs nicht ganz ohne Grund, doch habe ich gefunden, dafs der Fehler, besonders wenn der Draht wie gewöhnlich dünn ist, kaum $\frac{1}{4}$ Linie beträgt, und daher ganz unberücksichtigt bleiben kann.

Versuch 25. An dem von der Glocke entfernten Theile des horizontalen Arms wurde der Eisendraht No. 1 senkrecht befestigt, und am unteren Ende dieses ein 5‴ langes Stück von dem feinen Silberdraht. Das Elektrometer wurde dann elektrisirt, und nach einer Minute, als die Pendel 6‴ divergirten, wurde der Silberdraht so in den nassen Cylinder eingeführt, dafs er gleich weit von den Wänden entfernt war, und sich dem Boden nur auf 2″ näherte. Die Divergenz nahm augenblicklich ab, und betrug nach 30 Sec. nur 2‴ und nach 5 Min. nur 1‴. Ich elektrisirte von Neuem, während der Silberdraht noch im Cylinder war, erhielt aber keine gröfsere Divergenz als 3‴ und nach einer Minute 2‴, also weit weniger als aufserhalb des Cylinders. — Ich elektrisirte das Elektrometer wieder nachdem der Cylinder weggenommen war. Nach einer Minute, als die Drähte 5‴ divergirten, stellte ich den trocknen Cylinder so, dafs der silberne Draht in dessen Mitte sich befand. Die Divergenz war nach 30 Sec. 4‴$\frac{1}{2}$ und nach 5 Min. noch 4‴$\frac{1}{3}$, die

Die Abnahme war also hier weit langsamer als im ersten Cylinder. Während der Silberdraht sich noch in diesem befand elektrisirte ich das Elektrometer wieder, konnte aber nach drei Versuchen keine gröfsere Divergenz als im nassen Cylinder erhalten.

Jetzt fing ich sogar zu zweifeln an, ob wohl Uebereinstimmung der Beobachtungen hier möglich sey. Bei dem nächsten Versuche entdeckte ich endlich eine Quelle des Irrthums, die ich bei allen vorhergehenden Versuchen ganz übersehen hatte.

Versuch 26. Nachdem der trockne Cylinder entfernt war, theilte ich dem Elektrometer Elektricität mit, und erhielt nach 6 Sec. 5, nach 12 Sec. $4\frac{2}{3}$, nach 30 Sec. $4\frac{1}{3}$ und nach einer Min. $3'''\frac{3}{4}$, also bedeutend weniger als unter denselben Umständen bei letzterem Versuche. Ich elektrisirte wieder zwei verschiedene Male, die Divergenzen aber waren noch um Vieles kleiner. Da diese Schwäche der Intensität sehr ungewöhnlich war, betrachtete ich die Drähte genau, und entdeckte bald ein kleines Stäubchen, welches sich an dem perpendiculären Eisendrahte festgesetzt hatte. Ich nahm diefs weg und erhielt nun nach 6, 12, 30 und 60 Sec. 6, $5\frac{1}{2}$, 5 und $4'''\frac{3}{4}$ Divergenzen. Es war also wahrscheinlich, dafs die vorige Schwäche durch den Staub verursacht worden. Um den Draht noch freier von Staub zu machen, strich ich ihn zwischen den Fingern, und beobachtete nach denselben Zeiten $7\frac{1}{2}$, $6\frac{3}{4}$, 6 und 5''', also noch mehr als vorher. Ich führte jetzt den Silberdraht in den trocknen Cylinder ein und erhielt nach 6, 30 und 60 Sec. 9, 8 und $7'''\frac{1}{2}$ Divergenzen. Bei Wiederholung dieses letzteren Versuches waren die Divergenzen nach 6, 12, 30 und 60 Sec. $8\frac{1}{2}$, $8\frac{1}{3}$, 8 und 8'''. Ich nahm nun den Cylinder weg, während die Divergenz noch 8''' war; sie verminderte sich sogleich, und betrug nach wenigen Secunden nur 6'''. Nachdem ich alle Drähte gut vom Staub gereinigt hatte, beobachtete ich in der freien Zimmerluft

nach den gewöhnlichen Zeiten 8, 7½, 7 und 6‴½. Im nassen Cylinder erhielt ich das erste Mal nach 6 Sec. 5‴ Divergenz, welche geschwind abnahm, und nachher konnte ich nicht denselben Grad der Spannung erhalten.

Dafs also feine Stäubchen, welche sich an den Drähten festsetzen, als sehr feine Spitzen wirken, wurde aus dem Angeführten sehr wahrscheinlich, und bestätigte sich vollkommen in der Folge. Ich will hier mehrere Versuche übergehen, welche beweisen, dafs fast alle Unregelmäfsigkeiten, die man bei diesen Untersuchungen wahrnimmt, von Staubtheilchen herrühren, welche desto mehr Elektricität zerstreuen je feuchter die umgebende Luft ist, und nur den folgenden anführen, der gewifs von Merkwürdigkeit ist.

Versuch 27. An dem horizontalen Arm war nur der Eisendraht No. 1 befestigt. Nach Elektrisirung beobachtete ich im Freien nach gewöhnlichen Zeiten 10¼, 10¼, 10¼ und 9‴¾, und das zweite und dritte Mal fast ganz dasselbe. Nun wurde der Draht in den nassen Cylinder eingeführt und mit der Flasche elektrisirt. Sobald diese entfernt war, fielen die Drähte des Elektrometers geschwind bis auf 2‴½ zusammen. Ich versuchte von Neuem, erhielt aber keine gröfsere Divergenz, und bei wiederholten Versuchen bemerkte ich, dafs das Elektrometer binnen wenigen Secunden unter 1‴ und einmal ganz auf Null fiel. Die Drähte wurden gewaschen, aber ohne Erfolg. Mit blofsen Augen konnte ich doch keinen Staub entdecken, und versuchte es endlich mit der Lupe. Jetzt sah ich, dafs eine aufserordentlich feine Staubspitze, deren Länge ungefähr ⅔ der Dicke des Eisendrahts betrug, an dessen unterem Ende senkreckt fest safs. Ohne dieses Stäubchen wegzunehmen setzte ich die Versuche fort, und fand, dafs die Schwäche im Wassercylinder bisweilen so grofs war, dafs ich mit Cavallo's Elektrometer kaum eine Spur von Elektricität entdecken konnte. Ich nahm jetzt den Cylinder weg und elektrisirte den Draht im Freien,

die Intensität aber war auch hier sehr geschwächt und nach wenigen Secunden unter 3'''. Ich versuchte daher den Draht in dem trocknen Cylinder, und erhielt hier jedesmal 10''' Divergenz, sobald ich aber den Cylinder wegnahm, verminderte sie sich geschwind, und war bald unter 3''' wie vorher. Nachher nahm ich unter der Lupe das Stäubchen weg. Jetzt erhielt ich im Freien nach 6 Sec. 10 oder 10''' ½. Im nassen Cylinder war die Spannung anfangs schwächer, weil an der unebenen Bruchoberfläche des Drahts sich gern Staub ansetzen wollte, bald aber erhielt ich auch hier 10''' Divergenz.

Die aufserordentliche Wirkung dieses Stäubchens mufs man theils seiner aufserordentlichen Feinheit, theils dem Umstande zuschreiben, dafs es die vortheilhafteste Lage hatte, weil das Streben der Elektricität auszuweichen am Ende eines länglichen Leiters am gröfsten ist. Es giebt diefs ein Beispiel ab, wie eine Spitze nicht ausströmen aufhört, wenn schon die Intensität viel unter 5° des Volta'schen Mikroelektrometers gesunken ist. In der mäfsig feuchten Zimmerluft (64° bis 65°) wirkte sie viel weniger als im nassen Cylinder, und in dem trocknen gar nicht. Diefs hat wenigstens zum Theil unwidersprechlich seinen Grund darin, dafs dieses Stäubchen, gleich andern Körpern, welche eine längliche und fiberartige Structur haben, organischen Ursprungs war, und daher nur in feuchter Luft leiten konnte.

Der in der Luft fast immer schwebende Staub ist daher ein grofses und nicht leicht zu entfernendes Hindernifs bei elektrometrischen Untersuchungen, und kann sehr leicht, besonders bei gröfseren Intensitäten zu falschen Schlüssen Anlafs geben. Ich bin überzeugt, dafs fast alle Unregelmäfsigkeiten, die bei meinen früheren Versuchen stattfanden, von Staub herrührten. Es ist um so schwerer den elektrometrischen Apparat von Staub frei zu halten, da die in der Nähe schwebenden Staubtheilchen durch die anziehende Kraft der freien Elektricität

von selbst anfliegen, und wenn die Intensität schwach ist, vermag die Repulsion gewöhnlich nicht die Adhäsion zwischen dem Leiter und dem Staube zu überwinden; er bleibt also festsitzen, indem er rechte Winkel mit der Oberfläche des Drahtes macht.

Oft habe ich wahrgenommen, wenn der perpendiculäre Draht sich in dem nassen Cylinder befindet, dafs das Elektrometer nicht allmälig, sondern ruckweise an Elektricität verliert. Diefs erkläre ich ganz natürlich auf folgende Weise: Ein nahe bei der Oeffnung des Cylinders schwebendes Stäubchen wird zuerst vom Drahte angezogen, aber in wenigen Augenblicken wieder zurückgestofsen und fliegt dann nach dem Halse des Cylinders. Von hier wird es wieder nach kurzer Zeit vom Drahte angezogen und gleich darauf abgestofsen. So oft daher das Stäubchen auf dem Drahte sich befindet sinken die Pendel des Elektrometers plötzlich, stehen aber still, so oft es denselben wieder verläfst.

Da es nach diesen Beobachtungen erwiesen ist, dafs der Staub, besonders in feuchter Luft, sehr viel Elektricität aus einem elektrisirten Leiter zerstreut, entsteht die Frage, ob nicht die schnellere Abnahme der Intensität, welche ich verschiedene Male beobachtet habe, wenn eine feine metallene Spitze in feuchte Luft eingeführt wird, immer von Staub herrühre. Dieses zu beantworten ist der Zweck der folgenden Versuche.

Versuch 28. Ich bemühte mich sehr, im nassen Cylinder mit dem feinen Silberdrahte eben so grofse Divergenzen zu erhalten wie in freier Luft, konnte aber, trotz aller Vorsicht gegen Staub, nicht mehr als 5‴ höchstens 6‴ nach 6 Sec. erhalten. Mit der Lupe überzeugte ich mich mehrmals, dafs auch nicht das geringste Stäubchen auf dem Silberdrahte sichtbar war. Im Freien, wo das Hygrometer auf 64° bis 65° und das Thermometer auf 22° $\frac{1}{2}$ stand, beobachtete ich 7‴ $\frac{1}{2}$ bis 8‴ und im trocknen Cylinder fast jedesmal 9‴, also mit dem 26. Versuch

übereinstimmend. Ich versuchte auch den Silberdraht in einem weit gröfseren Gefäfse, dessen Boden mit Wasser bedeckt war, erhielt aber keine gröfsere Divergenz als 6‴. Nachher wurde die untere Spitze des Silberdrahts mit einer kleinen Lackkugel bedeckt, und ich beobachtete dann im Freien nach 6 Sec. 10‴ bis 11‴ und im Wassercylinder 9‴ bis 9‴$\frac{1}{4}$. Aus der letzteren Beobachtung erhellt es noch deutlicher, dafs die Spitze selbst, und nicht der Staub an der schwächeren Intensität, welche am Anfange des Versuches stattfand, Schuld war, besonders da ich die Spitze sorgfältig von Staub frei hielt.

Versuch 29. Ich befestigte einen hinlänglich langen Eisendraht von No. 1 an den horizontalen Arm, und elektrisirte das Elektrometer nachdem jener in den nassen Cylinder eingeführt war. In drei Versuchen beobachtete ich nach 6 Sec. 10$\frac{1}{4}$, 9$\frac{1}{2}$ und 11‴. Die Spitze eines Drahtes von dieser Dicke kann also kaum bei 20° des Volta'schen zweiten Elektrometers ausströmen.

Versuch 30. Ein sehr glatter Kupferdraht, 1‴$\frac{2}{3}$ dick, wurde an dem einen Ende in einen Haken gebogen und an beiden Enden mit Lackkugeln versehen. Nachher wurde er an dem horizontalen Arm, nachdem das Elektrometer weggenommen war, aufgehängt, und durch die Flasche, welche auf 20° des Quadrantenelektrometers geladen war, elektrisirt. Ich fand, dafs dieser Draht in der freien Zimmerluft nach 6 Sec. so viel Elektricität zurück hatte, dafs er fast jedesmal einen hörbaren Funken geben konnte. Diefs gelang noch besser im trocknen Cylinder, im nassen dagegen nur mit Schwierigkeit, obgleich der Funke bisweilen eben so deutlich als im Freien war. Ein solcher Draht kann also, wenn er mit Kugeln versehen ist, und der Einflufs des Staubes vermieden wird, in sehr feuchter Luft eine ziemlich grofse Intensität ertragen, ehe er ausströmt.

Versuch 31. Ein 5″$\frac{1}{2}$ langer Messingdraht von No. 9 wurde an den horizontalen Arm befestigt und mit 5° La-

dung der Flasche elektrisirt. Im Freien beobachtete ich nach 6 Sec. 10$\frac{3}{4}$, 10$\frac{3}{4}$ und das dritte Mal 11‴. Im Wassercylinder waren die Divergenzen nach Zeit 8$\frac{1}{2}$, höchstens 9‴$\frac{1}{2}$. Der Einfluſs des Staubes war hier schwerlich zu entfernen.

Versuch 32. Ich schnitt mit einem scharfen Messer von einem Blatt geschlagenen Goldes einen sehr länglich dreieckigen Streifen, ungefähr 1‴$\frac{1}{2}$ lang, und befestigte diesen mittelst schwacher Gummiauflösung an das Ende des Messingdrahtes, so daſs die Spitze, welche zwar den bloſsen Augen scharf, aber unter der Lupe stumpf erschien, nach unten gerichtet war. Statt des gewöhnlichen trocknen Cylinders bediente ich mich eines groſsen viereckigen Glases, 3″$\frac{1}{2}$ breit und 8″ hoch, dessen obere Oeffnung nur 2″ 2‴ weit war. Nachdem der Boden mit Schwefelsäure bedeckt war, stieg hier das Quecksilber des Hygrometers langsam bis auf 23°. Die Feuchtigkeit der Zimmerluft betrug ungefähr 65° und dessen Temperatur 21°$\frac{1}{2}$. Ich machte in jedem der drei verschiedenen Media drei Versuche, und beobachtete folgende Divergenzen:

Nach	Im nassen Cylinder.			In d. freien Zimmerluft.			Im trocknen Glase.		
6 Sec.	2‴$\frac{1}{2}$	2‴$\frac{3}{4}$	2‴$\frac{1}{2}$	3‴$\frac{3}{4}$	4‴	3‴$\frac{3}{4}$	5‴$\frac{1}{2}$	6‴$\frac{1}{4}$	5‴$\frac{1}{2}$
12 -	2	2 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{4}$	3 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{3}{4}$	3 $\frac{3}{4}$	5 $\frac{1}{4}$	5 $\frac{1}{2}$	5
30 -	1 $\frac{3}{4}$	2 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{3}{4}$	3	3 $\frac{1}{4}$	3 $\frac{1}{4}$	4 $\frac{2}{3}$	3 $\frac{3}{4}$	4 $\frac{1}{2}$
60 -	1 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{4}$	1 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{3}{4}$	3	2 $\frac{3}{4}$	4 $\frac{1}{4}$	3 $\frac{1}{2}$	4

Die Beobachtungen stimmen also gut überein, besonders wenn man die mittleren im trocknen Glase ausnimmt, denn die erste Zahl ist gewiſs zu hoch. Es ist vielleicht geschehen, daſs die sehr bewegliche Spitze umgeschlagen und eine kurze Zeit an dem Draht hängend geblieben ist. Ein vierter Versuch stimmte auch mit den beiden übrigen überein. Dem Einfluſs des Staubes lieſs sich bei diesem Versuche leichter vorbeugen, weil die

Wirkung der Spitze selbst die des Staubes gewöhnlich übertrifft.

Versuch 33. Nachdem die Goldblattspitze weggenommen war, schnitt ich eine neue, welche so fein war, dafs sie auch unter der Lupe sich scharf zeigte, und befestigte diese an den Draht. Nach jedem Versuche wurden die Drähte mit Leder abgewischt und nachher mit der Lupe beobachtet, um zu sehen, ob sie von Staub frei waren. Auch erforderte die Spitze selbst eine besondere Aufmerksamkeit, weil es leicht geschehen kann, dafs sie während der Elektrisirung zerreifst. Um leichter zu entdecken, ob fremde Einflüsse auf das Resultat einwirkten, wurden die drei Versuche in jedem Medium nicht hinter einander, sondern abwechselnd mit den übrigen vorgenommen. Die Beobachtungen sind wie folgt:

Nach	Im nassen Cylinder.			In d. freien Sommerluft.			Im trocknen Glase.		
6 Sec.	2'''	2'''	1''' ¾	3'''	2''' ¾	3'''	4''' ¾	4''' ½	4''' ¼
12 -	1 ½	1 ½	1 ½	2 ¾	2 ½	2 ¾	4 ¼	4 ¼	4 ¼
30 -	1 ¼	1 ¼	1 ¼	2 ½	2 ¼	2 ½	3 ¾	3 ½	3 ¾
60 -	1	1 ¼	1 ¼	2 ½	2 ¼	2 ½	3 ½	3	3 ¼

Diese beiden Versuche (32 und 33) halte ich für die genauesten, die ich angestellt habe, und die so schöne Uebereinstimmung im letzteren verbürgt hinlänglich ihre Genauigkeit. Ihre Zuverlässigkeit wird dadurch noch vermehrt, dafs die Divergenzen immer etwas kleiner sind als die entsprechenden des vorigen Versuches.

Es ist daher, wie ich glaube, ganz ausgemacht, dafs Spitzen wirklich leichter in feuchter als in trockner Luft ausströmen, denn die Divergenzen bei den beiden letzteren Versuchen sind immer nach derselben Zeit, von der Elektrisirung an gerechnet, desto kleiner, je feuchter die Luft ist, in welcher sich die Spitze befindet. Wenn wir in der letzteren Beobachtungsreihe die Beobachtungen, welche derselben Zeit angehören, vergleichen, so finden

wir, dafs die Intensitäten, wobei die Ausströmung einer solchen Spitze vorüber oder beinahe vorüber ist, in der sehr feuchten und gemeinen feuchten Luft sich beinahe verhalten wie 2 : 3, und in der sehr feuchten und sehr trocknen wie 2 : 5. Dieses Verhältnifs gilt zwar mit einiger Gewifsheit nur für die allerfeinsten metallenen Spitzen, und bei einer Temperatur von ungefähr 21°, dafs aber auch der Unterschied der Ausströmung bedeutend ist bei minder scharfen Spitzen, erhellet aus dem 28. Versuch. Was das Ausströmen der Spitzen organischer Stoffe, (z. B. Flachsfäden, Staub) betrifft, so ist der Unterschied in feuchter und trockner Luft weit gröfser, und man mufs daher annehmen, dafs ihre verschiedene Leitungsfähigkeit mit im Spiele ist. Daher haben die beiden Ansichten, die ich bei den Versuchen mit Flachsfadenelektrometern äufserte, einige Wahrheit für sich.

Ist nun die feuchte Luft ein Leiter der Elektricität oder ein Nichtleiter? Nach meiner Meinung gehört sie bestimmt zu der letzteren Klasse. Denn obgleich sie leichter als die trockne Luft die Elektricität zerstreut, leitet sie doch nur dann, wenn der Drang der Elektricität zum Ausweichen durch die spitzige Gestalt eines Körpers erhöht ist, und isolirt in andern Fällen, sogar bei beträchtlichen Intensitäten, eben so gut als die trockne Luft. Bei meinen Versuchen kann ich mehrere Beispiele anführen, wie grofs die isolirende Eigenschaft der feuchten Luft sey, wenn man nur die Ausströmung durch Spitzen verhindern kann. Ich elektrisirte einmal mit dem feinen Silberdraht im nassen Cylinder, und beobachtete, dafs die Divergenz um 11 Uhr Vormittags $2''' \frac{3}{4}$ war. Nachmittags um 2 Uhr, also nach drei Stunden, betrug sie noch $1''' \frac{2}{3}$. Ein anderes Mal, während der Versuche mit den Goldblattspitzen, sank die Intensität im nassen Cylinder in einer Minute auf $1''' \frac{1}{2}$. Diefs war um 10 Uhr Abends, und am folgenden Morgen divergirte das Elektrometer noch $\frac{3}{4}'''$. Die Abnahme war daher $\frac{3}{4}'''$, und es ist wohl aufser Zwei-

fel, dafs die Zerstreuung der Elektricität durch die Glasröhre hier das Meiste gethan hat. Man kann also die Regel festsetzen, dafs, wenn die Ausströmung der Spitzen vorüber ist, die Leitungsfähigkeit feuchter sowohl als trockner Luft äufserst gering und beinahe absolut Null ist.

Durch die vielen Versuche, die bis ich jetzt angestellt habe, halte ich mich zu folgenden Schlüssen berechtigt:

1) Die Fähigkeit der Spitzen, Elektricität auszuströmen, ist in feuchter Luft gröfser als in trockner, wenn aber diese Ausströmung durch Schwächung der Intensität vorüber ist, leitet jene nicht mehr als diese.

2) Die Leitungsfähigkeit sowohl feuchter als trockner Luft ist bei Körpern, die eine solche Form haben, dafs sie bei einer gewissen Intensität nicht ausströmen können, äufserst gering und beinahe absolut Null.

3) Die Intensitäten, bei welchen sehr feine metallene Spitzen in ungleich feuchter Luft auszuströmen anfangen, verhalten sich, wenn die Temperatur ungefähr 21° C., bei 66° und 93° des Federkielhygrometers ungefähr wie 3 : 2, und bei 24° und 93° desselben Hygrometers ungefähr wie 5 : 2.

4) Die feinste metallene Spitze, welche vielleicht dargestellt werden kann, fängt in mäfsig feuchter Sommerluft ungefähr bei 25° nach Volta's Elektrometer auszuströmen an.

5) Der Unterschied der Ausströmung in feuchter und trockner Luft ist bei Spitzen organischer Stoffe gewöhnlich gröfser als bei metallischen, weil sie in ersteren stärker leitend werden.

6) Spitzen organischer Stoffe, besonders Staubspitzen, übertreffen oft in feuchter Luft die metallischen um sehr Vieles, und können schon bei weniger als 5° nach Volta's Elektrometer ausströmen.

Zuletzt will ich nur noch einige Bemerkungen beifügen.

a) Aus dem Vorhergehenden ersieht man leicht, dafs

die Schwäche der Elektrisirmaschinen bei regnigter Witterung einen ganz anderen Grund als die Fortleitung der Elektricität durch feuchte Luft haben müsse. Elektrische Versuche werden auch unter diesen Umständen gut gelingen, wenn man nur Spitzen und besonders Staub vermeidet, und die isolirenden Träger frei von condensirtem Wasser hält.

b) Weil die Leitungsfähigkeit der atmosphärischen Luft, welche eine Mischung von Sauerstoffgas, Stickgas, Kohlensäuregas und Wassergas ist, auf die Ausströmung der Spitzen eingeschränkt ist, wird es wahrscheinlich, daſs auch dieſs mit andern Gasarten der Fall sey, und alsdann muſs jede von diesen ihren eigenen Leitungsgrad besitzen [1]). Das Verhältniſs der beiden ersteren Bestandtheile der atmosphärischen Luft ist, wie bekannt, unveränderlich, die Menge der Kohlensäure dagegen verschiedenen Veränderungen unterworfen, und wäre diese nicht so gering, so würde sie vielleicht, gleich dem Wassergas, auf die Ausströmung durch Spitzen Einfluſs haben können. — Was das Wassergas betrifft, kann ich mir von der Sache keine deutliche Vorstellung machen, wenn ich nicht annehme, daſs es im Verhältniſs seiner Menge leite. Ich glaube daher nicht, daſs die Leitungsfähigkeit der atmosphärischen Luft nach dem Feuchtigkeitsgrad eines Hygrometers bestimmt werden könne, denn bei gleichem Abstande vom Feuchtigkeitsgrade enthält sie, bei verschiedenen Temperaturen, verschiedene Quantitäten Wassergas. Meines Erachtens muſs daher eine Luft, welche im Sommer trocken ist, mehr leiten als eine sehr feuchte im Winter, besonders wenn man erwägt, daſs die Leitungsfähigkeit der Luft wahrscheinlich mit der Temperatur regelmäſsig zunimmt.

1) Es wäre sehr interessant in dieser Rücksicht das Vacuum zu untersuchen, und wahrscheinlich könnten die so widersprechenden Angaben über seine Leitungsfähigkeit auf diese Weise vereinigt werden.

c) Die Resultate, welche diese Untersuchung herbeigeführt hat, sind wenigstens zum Theil mit den Versuchen Coulomb's [1]), nach welchen die Leitungsfähigkeit der feuchten Luft gröſser ist als die der trocknen, wenn auch keine Ausströmung stattfindet, im Widerspruch. Ohne einem so genauen Experimentatoren, wie Coulomb zu nahe treten zu wollen, bin ich doch geneigt zu glauben, daſs er zu viel auf die isolirende Eigenschaft seines Gummilackcylinders gebaut hat, besonders da er keine Einrichtung, um sie in einer erhöhten Temperatur zu halten, getroffen hatte. Wenigstens nach meiner Erfahrung giebt es keinen Körper, welcher nicht in feuchter Luft nach und nach etwas Wasser an seiner Oberfläche anzieht, und dadurch mehr oder minder leitend wird.

Man ersieht leicht, daſs der Gegenstand dieser Untersuchung bei weitem nicht erschöpft ist; um diese aber weiter zu treiben, fehlte es mir an Gelegenheit. Uebrigens bin ich selbst mich mancher Unvollkommenheiten der Versuche bewuſst; wer aber die groſsen Schwierigkeiten, mit welchen ich hier zu kämpfen hatte, erwägt, wird wohl mein Streben nach dem Wahren nicht verkennen.

1) *Traité de Physique expérimentale et mathématique, par* Biot, *Tom. II p.* 244.

1834. ANNALEN №. 30.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

LXIX. *Zur Prüfung des von Dove aufgestellten Gesetzes über das verschiedene Verhalten der Ost- und Westseite der Windrose;*

von G. Galle.
Oberlehrer am Friedr.-Werderschen Gymnasium zu Berlin.

Die nachstehenden Resultate sind aus 15jährigen Beobachtungen (1813 bis 1827) der naturforschenden Gesellschaft zu *Danzig* (Beobachter Kleefeld) gezogen, und entscheiden so deutlich für das Steigen des Barometers bei West- und das Fallen bei Ostwinden und für die daraus gefolgerte Drehung des Windes in dem Sinne SWN., daſs es sich wohl höchstens um die Alternative handeln kann

entweder: die Dove'sche Ansicht ist richtig,
oder: es muſs für die auffallende Gesetzmäſsigkeit, die nun einmal da ist, ein anderer Grund aufgesucht werden.

Die benutzten Beobachtungen geben die Barometerstände auf 0''',1 für die drei Zeiten 6^h Morgens, 2^h Mittags, 10^h Abends; sie muſsten zuvor für die Temperatur corrigirt werden, und geben auf 10° R. reducirt und mit Ausscheidung der Regenbeobachtungen, folgende Differenzen zwischen den Beobachtungen der drei Tageszeiten, wenn acht Winde unterschieden sind und die Mittagsbeobachtung zur Angabe des Windes gewählt ist:

Jahr.

Wind.	Mittel.	Anzahl.	6^h Morg.	2^h Mitt.	10^h Ab.	6^h bis 2^h.	2^h bis 16^h.	6^h bis 10^h.
NO.	338''',641	230	338''',537	338''',683	338''',703	−0,146	−0,020	−0,166
O.	38 ,766	288	38 ,821	38 ,745	38 ,733	+0,076	+0,012	+0,088
SO.	38 ,782	261	38 ,873	38 ,739	38 ,734	+0,134	+0,005	+0,139
S.	37 ,732	863	38 ,006	38 ,678	37 ,512	+0,328	+0,166	+0,494
SW.	36 ,335	384	36 ,405	36 ,333	36 ,266	+0,072	+0,067	+0,139
W.	37 ,150	902	37 ,067	37 ,187	37 ,197	−0,120	−0,010	−0,130
NW.	37 ,909	343	37 ,628	37 ,967	38 ,131	−0,339	−0,164	−0,503
N.	38 ,696	555	38 ,499	38 ,734	38 ,854	−0,235	−0,120	−0,355

oder wenn man alle sechzehn Winde unterscheidet, aus denen die Werthe dieser acht durch Halbirung entstanden sind:

Wind.	Mittel.	Anzahl.	6^h Morg.	2^h Mitt.	10^h Ab.	6^h bis 2^h.	2^h bis 10^h.	6^h bis 10^h.
NNO.	338''',224	132	38''',164	338''',267	338''',240	−0,103	+0,027	−0,076
NO.	38 ,778	132	38 ,602	38 ,820	38 ,913	−0,218	−0,093	−0,311
ONO.	38 ,988	64	39 ,042	38 ,977	38 ,945	+0,065	+0,032	+0,097
O.	38 ,602	206	38 ,653	38 ,578	38 ,575	+0,075	+0,003	+0,078
OSO.	39 ,335	100	39 ,370	39 ,288	39 ,348	+0,082	−0,060	+0,022
SO.	38 ,798	160	38 ,879	38 ,759	38 ,757	+0,120	+0,002	+0,122
SSO.	38 ,227	101	38 ,465	38 ,138	38 ,079	+0,327	+0,059	+0,386
S.	37 ,862	721	38 ,145	37 ,811	37 ,630	+0,334	+0,181	+0,515
SSW.	36 ,426	181	36 ,706	36 ,367	36 ,206	+0,339	+0,161	+0,500

W.	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
WNW.	37 ,533	277	37 ,267	37 ,582	37 ,750	—0,315	—0,168	—0,483
NW.	38 ,141	173	37 ,862	38 ,209	38 ,353	—0,347	—0,144	—0,491
NNW.	38 ,628	62	37 ,935	38 ,352	38 ,598	—0,417	—0,246	—0,663
N.	38 ,791	458	38 ,585	38 ,828	38 ,960	—0,243	—0,132	—0,375

Die Differenzen zwischen der Morgen- und Abendbeobachtung bei den vierteljährlichen Mitteln sind folgende:

Vierteljahr.	NNO.	NO.	ONO.	O.	OSO.	SO.	SSO.	S.
Frühling	—0,134	—0,415	+0,295	+0,147	—0,043	+0,195	+0,233	+0,549
Sommer	+0,040	—0,070	+0,093	+0,213	+0,347	+0,388	+0,550	+0,552
Herbst	+0,475	—0,548	+0,709	+0,203	—0,094	+0,350	+0,247	+0,577
Winter	- 0,671	—0,558	—0,600	—0,611	+0,033	—0,185	+0,287	+0,434
Vierteljahr.	SSW.	SW.	WSW.	W.	WNW.	NW.	NNW.	N.
Frühling	+0,622	+0,039	—0,300	+0,219	—0,500	—0,361	—1,329	—0,420
Sommer	+0,036	+0,166	—0,052	—0,132	—0,353	—0,210	+0,092	—0,210
Herbst	+0,499	—0,118	—0,869	—0,262	—0,527	—0,602	—0,418	—0,487
Winter	+0,662	+0,385	+0,162	—0,026	—0,550	—0,823	—0,840	—0,785

selbst in den einzelnen Monaten zeigt sich durchgängig ein Steigen in der Gegend von NW. und ein Fallen in der Gegend von SO:

Monat.	NNO.	NO.	ONO.	O.	OSO.	SO.	SSO.	S.
Januar	—0,34	—0,36		+0,11	+0,24	—0,30	+0,60	+0,30
Februar	—1,22	—2,00	—0,60	—0,13	+0,02	—0,08	+0,35	+0,55
März	—0,09	—1,00	+0,35	—0,46	—0,46	—0,22	+0,05	+0,43
April	—0,29	—0,93	+0,37	+0,67	+0,09	+0,53	+0,04	+0,63
Mai	+0,02	+0,23	+0,22	—0,08	+0,19	+0,15	+0,66	+0,71
Juni	+0,46	—0,17	+0,21	+0,27	+0,34	+0,24	+0,27	+0,32
Juli	—0,14	+0,39	—0,14	+0,39	—0,18	+0,72	±0,00	+0,62
August	—0,14	—0,44	+0,01	—0,16	+0,73	—0,07	+,116	+0,60
September	+0,12	—0,21	±0,00	+0,09	—0,07	+0,26	—0,03	+0,41
October	—0,20	+0,05	+1,05	—0,31	—0,42	+0,05	+0,51	+0,82
November	+3,30	—2,08	+0,74	+1,05	+0,77	+1,26	+0,12	+0,48
December	+0,43	+0,25		—1,23	—0,18	—0,15	+0,16	+0,45

Monat.	SSW.	SW.	WSW.	W.	WNW.	NW.	NNW.	N.
Januar	+0,17	+0,34	+0,07	—0,07	—0,08	—0,82	—0,80	—0,09
Februar	+0,94	+0,97	+1,16	+0,07	—0,70	—0,82	—0,42	—0,53
März	+1,69	+0,05	—0,02	—0,06	—0,51	—0,27	—1,97	—0,77
April	—0,30	+0,24	—0,18	+0,74	—0,19	—0,46	—1,24	—0,44
Mai	+0,73	—0,14	+0,52	+0,04	—0,85	—0,34	—0,52	—0,22
Juni	+0,15	+0,29	+0,73	—0,41	—0,19	—0,25	+0,67	—0,19
Juli	—0,10	—0,24	—0,55	—0,05	—0,68	—0,14	—0,38	—0,19
August	±0,00	+0,33	—0,14	±0,00	—0,17	—0,25	+0,10	—0,27
September	—0,03	—0,05	—0,20	—0,23	+0,01	—0,44	—0,45	—0,45
October	+0,82	—0,38	—1,14	—0,24	—0,87	—0,56	—0,31	—0,56
November	+0,25	+0,19	—0,81	—0,30	—0,87	—0,86	—0,56	—0,52
December	+0,91	—0,04	—1,14	—0,52	—1,49	—0,84	—1,42	—1,32

Man sieht, dafs nur in der Nähe von SW. und NO. der Sinn der Veränderung ungewifs ist, obgleich manche Winde nur das Mittel aus 5,4 und noch weniger Beobachtungen sind. Der ONO. fehlt im Jan. und Decmb. gänzlich. — Eine Correction wegen der täglichen Variation habe ich nicht angebracht, da sie gröfstentheils unbedeutend ist, überdem auf die Darlegung des Gesetzes weder hinderlich noch fördernd wirkt, sondern höchstens die Wendepunkte um etwas verrückt.

Auch wird man schwerlich, bei Betrachtung der fast *vollkommenen* Regelmäfsigkeit der obigen Differenzen, diefs dem Zufall oder etwas so Schwankendem, als der verschiedenen Häufigkeit der einzelnen Winde zuschreiben können. Vielmehr wird es erlaubt seyn, einen Umstand, der, nach Dove, für Paris und London gilt, und zu Danzig, einem bedeutend nördlicher und entfernt gelegenen Orte, noch mit derselben Entschiedenheit hervortritt, als bestehend für den gröfsten Theil Europa's, besonders den westlichen zu vermuthen. Denn wenn in einem andern Orte nördlich von Danzig oder südlich von Paris bestimmt ein anderes Gesetz stattfände, so sollte man für Danzig oder Paris ein allmäliges Hinneigen zu demselben erwarten.

Es fragt sich nur, ob die Thatsache des fallenden Barometers bei SO. und des steigenden bei NW., als eine Drehung nach S. und N. gedeutet werden könne oder nicht. Da zwar jeder Windesrichtung ein bestimmter Barometerstand, aber jedem Barometerstande wenigstens zwei (von SW. gleich weit entfernte) Windesrichtungen entsprechen, so wird man nur dann aus dem Mittel irgend welcher Anzahl und Auswahl Barometerbeobachtungen umgekehrt auf den herrschenden Wind schliefsen können, wenn man blofs die Beobachtungen *einer* Seite der Windrose benutzt hat. Aber selbst dann wird die anderweitig gefundene mittlere Windesrichtung von der dem Barometerstande entsprechenden abweichen.

Denn wenn wir acht Winde unterscheiden und die Westseite der Windrose (vom niedrigsten Stande bei SW bis zum höchsten bei NO) als Beispiel nehmen, so wird, wenn wir die Anzahl der SW. Winde mit SW. etc. bezeichnen, der Winkel φ, den die Resultirende der fünf Winde von SW. bis NO. mit der Richtung SW. bildet, durch

$$tang\,\varphi = \frac{NW + (W + N)\cos 45}{SW - NO + (W - N)\cos 45}$$

gegeben seyn, während der mittlere Barometerstand, für den wir gleichfalls einen Winkel der Windesrichtung, etwa φ_1, suchen, durch

$$\frac{SW b_0 + W b_1 + NW b_2 + N b_3 + NO b_4}{SW + W + NW + N + NO}$$

gegeben ist, also aufser denselben Gröfsen SW., W.... NO., der Zahl der Beobachtungen, auch noch von b_0, b_1 .... b_4, den mittleren Barometerständen bei SW., W.... NO. abhängt, den Winkel φ_1 also nur in besonderen Fällen mit φ zusammenfallen läfst. Und so wenig oftmals φ und φ_1, besonders bei nahe gleichen Anzahlen der Beobachtungen von einander abweichen mögen, so hindert diefs doch ein sicheres Schliefsen von dem Barometerstande auf die Windesrichtung. Noch viel unbestimmter und mindestens zweideutig wird ein solcher Schlufs seyn, wenn die Windrose nicht nach der Linie SW.—NO., sondern nach irgend welcher Zwischenrichtung in zwei Hälften getheilt ist.

Dafs diefs aber Dove's Raisonnement, aus dem niedrigeren Stande des Barometers, z. B. nach Ostwind, auf eine Drehung nach SO. zu schliefsen, nicht umkehre, noch schwäche, dafür scheinen mir Folgendes Gründe zu seyn:

Wenn wir vorläufig die (freilich ganz besonders fragliche) Hypothese machen, dafs der Wind in einem *bestimmten* Sinne sich drehe, sey es SWN oder SON., so sind in Beziehung auf die Geschwindigkeit dieser Dre-

hung zwei Fälle möglich. Entweder sie ist bei jeder Drehung dieselbe, z. B. der Ostwind dreht sich jedesmal in der Zeit von 2^h Mitt. bis 10^h Ab. nur bis SO. (oder NO.), oder jedesmal bis S. (N.) oder bis SW. (NW.) u. s. w., oder seine Geschwindigkeit ist wechselnd: der Ost drehet sich das eine Mal bis SO., das andere Mal bis S. Im ersteren Falle würde die Umdrehungszeit constant seyn, selbst wenn die Drehungskraft der einzelnen Winde verschieden wäre. Diefs streitet sowohl gegen die Erfahrung, als gegen die Ueberlegung, dafs die Drehungsgeschwindigkeit mit der Stärke der sie bedingenden Winde variiren wird, mag man letztere direct aus herbeikommenden Luftströmen herleiten oder sonst welche Erklärung zu Grunde legen. Es bleibt also nur der Fall der *variabeln* Drehungsgeschwindigkeit übrig. Verfolgen wir nach und nach die verschiedenen möglichen Grade derselben bei den einzelnen Winden, so ist der nächste Fall der, dafs das Maximum der Drehung von einer Beobachtung zur andern 45° beträgt, dafs also z. B. der Ostwind von 2^h Mitt. bis 10^h Ab. höchstens bis SO. (oder NO.) fortrückt. Bezeichnen wir mit b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_3, b_2, b_1, b_0 die nahe gleichmäfsig zu- und abnehmenden Barometerstände bei SW., W., NW., N., NO., O., SO., S., die aus nahe gleich vielen Beobachtungen als Mittel gezogen sind, so sind Folgendes im Durchschnitte die Werthe der einzelnen Winde von 6^h Morgens bis 10^h Abends.

(Drehung SWN.)

Vind.	6h Morgens.	2h Mitt.	10h Abends.	Diff. 6h—10h.
N	$\frac{1}{2}(b_2+b_3)$	b_3	$\frac{1}{2}(b_3+b_4)$	$\frac{1}{2}(b_2-b_4)$
NO.	$\frac{1}{2}(b_3+b_4)$	b_4	$\frac{1}{2}(b_4+b_3)$	0
O.	$\frac{1}{2}(b_4+b_3)$	b_3	$\frac{1}{2}(b_3+b_2)$	$\frac{1}{2}(b_4-b_2)$
SO.	$\frac{1}{2}(b_3+b_2)$	b_2	$\frac{1}{2}(b_2+b_1)$	$\frac{1}{2}(b_3-b_1)$
S.	$\frac{1}{2}(b_2+b_1)$	b_1	$\frac{1}{2}(b_1+b_0)$	$\frac{1}{2}(b_2-b_0)$
SW.	$\frac{1}{2}(b_1+b_0)$	b_0	$\frac{1}{2}(b_0+b_1)$	0
W.	$\frac{1}{2}(b_0+b_1)$	b_1	$\frac{1}{2}(b_1+b_2)$	$\frac{1}{2}(b_0-b_2)$
NW.	$\frac{1}{2}(b_1+b_2)$	b_2	$\frac{1}{2}(b_2+b_3)$	$\frac{1}{2}(b_1-b_3)$

so von NO. durch O. bis SW. positive, von SW. bis O. negative Differenzen. Schwankt die Drehung zwihen 0° und 90°, so hat man:

ind.	6h Morgens.	2h Mitt.	10h Abends.	Diff. 6h—10h.
N.	$\frac{1}{3}(b_1+b_2+b_3)$	b_3	$\frac{1}{3}(b_3+b_4+b_3)$	$\frac{1}{3}(b_1+b_2-b_3-b_4)$
O.	$\frac{1}{3}(b_2+b_3+b_4)$	b_4	$\frac{1}{3}(b_4+b_3+b_2)$	0

u. s. w. f.

ederum von NO. bis SW. positive, von SW. bis NO. gative Differenzen. Dasselbe ergiebt sich zwischen 0 d 135, 0 und 180, 0 und 270, 0 und 315. Bei 0 d 360 bleibt der Stand derselbe, und bei mehrmaliger ndrehung, wenn sie stattfindet (was meist nicht anzuhmen ist), würde sich dieselbe Art und Weise der Difrenzen wiederholen. Daraus folgt aber, dafs, wenn ne der Drehungen, sey es von S. durch W. nach N. ler von S. durch O. nach N. stattfindet, sie jederzeit it eben der Bestimmtheit *hervortreten mufs*, als in der rometrischen Windrose der niedrigste Stand bei SW. d der höchste bei NO. Selbst deutlicher, wenn auch cht wahrer, wird dieses Hervortreten seyn (wie aus r Gröfse der Differenzen in den vorhergehenden Scheaten ersichtlich), wenn die Drehung nicht immer gerade vischen 0 und 45 schwankt, sondern weitere Gränzen t, und da letzteres im Allgemeinen wohl anzunehmen , so wird das Gesetz der Drehung, wenn eines statt-

findet, noch bestimmter hervortreten müssen, als das der Extreme bei SW. und NO. Dafs aber die Gröfse der Differenz zwischen der Morgen- und Abendbeobachtung nicht bei allen Winden dieselbe ist (wenn auch vielleicht die Differenz zwischen den barometrischen Werthen, z. B. von SO. und S., und zwischen denen von S. und SW. gleich ist), und dafs dieselbe ihre Maxima bei SO. und NW. erreicht, rührt offenbar daher, weil die Halbirungslinie der Windrose, welche durch SO. und NW. geht, die beiden Theile das Maximum der Ungleichheit ihrer barometrischen Werthe erreichen läfst, während die Linien durch NO. und SW. die Windrose in zwei gleichwerthige Hälften theilt. — Wenn die Anzahlen der Beobachtungen sehr verschieden sind und mehrere Winde gänzlich ausfallen, so können allerdings die Differenzen in obigen Schematen kleiner (aber auch gröfser) ihre Entschiedenheit also geringer (gröfser) werden; aber für sehr unwahrscheinlich wird man es halten müssen, dafs sie durchgängig in den entgegengesetzten Sinn umschlagen. Dafs gleichwohl in der Wirklichkeit die Differenzen nicht so grofs sind, als in obigen Buchstaben-Mitteln, rührt von dem Umstande her, der der Kürze wegen bei letzteren nicht berücksichtigt ist, dafs der herrschende Wind sehr häufig mehrere Tage anhält, dafs also, wenn an einer Anzahl Mittagen NO. geweht hat, von den zugehörigen Abendbeobachtungen vielleicht $\frac{2}{3}$ ebenfalls dem NO. gehören, während nur in einem Drittel O., SO. . . . gefolgt sind. Jene $\frac{2}{3}$ NO. Wind werden also das Barometer nicht so sehr fallen lassen, wie in den Buchstabenausdrücken angegeben ist, wo das Gewicht des NO. Windes gleich dem des O., SO. . . . gesetzt ist, während es dieselben vielleicht drei Mal übertrifft.

Sonach werden sich

1) gegen die *Nothwendigkeit des Hervortretens* eines Drehungsgesetzes, wenn es existirt,
2) dagegen, dafs es genau in der Form hervor-

treten müsse, wie die oben (zu Anfang) gegebenen Differenzen
keine Zweifel erheben lassen. Es käme nur darauf an, wahrscheinlich zu machen. dafs überhaupt eine *bestimmte* Drehung stattfinde, und sie dann aus Beobachtungen abzuleiten.

Wäre es aber nicht ein Gesetz der Drehung, welches sich in diesen merkwürdig regelmäfsigen Unterschieden ausspricht, so müfste es wegen seiner Wendepunkte bei NO. und SW., und seiner Maxima bei SO. und NW. wenigstens mit dem *Winde* und überdem mit den barometrischen Werthen der Winde im Zusammenhange stehen und sich als Function des Windes darstellen lassen. Beim Winde unterscheiden wir aber zweierlei, Richtung und Intensität; es mufs also von 6^h bis 10^h entweder eine Veränderung der Richtung oder der Intensität stattfinden. Eine Veränderung der Intensität würde bei allen Winden das Barometer fallen, eine Verringerung steigen lassen. Man müfste also annehmen, dafs auf der Ostseite die Winde fortwährend stärker werden, auf der Westseite fortwährend schwächer. Da diefs aber wiederum eine Drehung voraussetzen oder zu Hypothesen führen würde, die das *Regelmäfsige* obiger Differenzen nicht hinreichend erklären, so wird es gestattet seyn, die Veränderung der *Richtung* des Windes, d. h. *Drehung*, für das wahrscheinlichste Auskunftsmittel zu halten: wie diefs Alles Hr. Prof. Dove selbst vielfach in seinen Abhandlungen erörtert und die überraschende Lösung des Problems der Hydrometeore dadurch gegeben hat.

Das Darlegen eines solchen Factums, wenn es Befriedigung zurücklassen soll, macht eine Hypothese nothwendig, die es mit Bekanntem in Verbindung setzt. Und wenn man die veränderte Windesrichtung nicht aus direct herbeikommenden Luftströmen ableiten, d. h. unerklärt lassen will, so möchte Dove's Annahme zweier entgegengesetzter und abwechselnd einander verdrängen-

der Luftströme, die mit ihren rechten Seiten an einander stofsen, die einfachste Art der Erklärung seyn. (*Ein* Luftstrom würde blofs eine halbe Umdrehung hervorbringen.). Die Richtung dieser beiden Ströme wäre willkührlich anzunehmen, doch wird man sich wegen der Häufigkeit der SW. Winde für einen SW. und NO. Strom entscheiden: wofür sich dann weitere physikalische Gründe auffinden, und, wie Dove gethan, directe Beobachtungen der Himmelsansicht und der Windesrichtung mit dem offenbarsten Erfolge deuten lassen.

Wären solche zwei Ströme die einzigen in der Atmosphäre vorhandenen, so würde sich der Wind ununterbrochen in derselben Richtung umdrehen und von obigen Mitteln müfsten die Differenzen absolut regelmäfsig seyn. Aber dieselben localen Störungen, oft grofs und dauernd, welche die barometrischen Werthe der einzelnen Winde nur selten ganz regelmäfsig werden lassen, sind es auch, welche Winddrehungen im entgegengesetzten Sinne gestatten, und um so mehr zu gestatten *scheinen*, als weder die Windfahne, noch oftmals der Wolkenzug ihre Unbedeutendheit und ihren mehr oder weniger geringen Einflufs auf die Hauptströmungen der Atmosphäre anzudeuten im Stande sind. Hinreichend empfindsam für ihre verschiedene Wichtigkeit ist blofs das Barometer, und dessen mittlere Stände werden am wahrscheinlichsten die mittlere Drehung anzugeben vermögen. Ein directes Zählen der wirklichen Drehungen müfste allerdings dasselbe Resultat geben, wenn man das Gewicht der einzelnen Drehungen dabei sicher unterscheiden könnte. Man sieht aber ein, dafs, ohne dieses, das Gesetz bis zum Unkenntlichen verdeckt werden kann, ähnlich wie bei zehn Barometerbeobachtungen bei Ostwind das Barometer einen tieferen Stand als bei SO. haben kann, während eine einzige hinzukommende Beobachtung den *mittleren* Stand bei O. höher erweist, als den bei SO. Denn diefs eben ist die Bedeutung des

Vortes *Mittel*, dafs man gegebene Beobachtungen nicht lofs zählen, d. h. ihre Werthe gleichsetzen, sondern auser diesem nächsten Element, auch noch ihre verschieenen Gewichte berücksichtigen will. Der etwas einfahe und unmathematische Ausdruck Drehung, der also um Nehmen eines Mittels nicht fähig scheint, bekommt iese Fähigkeit durch Berücksichtigung des Umfangs und er Stärke der bedingenden Luftströme und ihres Maaes des Barometerstandes. Die Kenntnifs des Sinnes der ittleren Winddrehung dient (wegen der Ungewifsheit ber die meisten localen Störungen) nicht zu sicherer orausverkündigung der Windesrichtung, sondern sagt ur aus, dafs eine solche Drehung *im Grofsen* stattfinde, nd dafs, wenn man jede Aenderung der Windesrichng als die resultirende zweier an einander stofsenden Vinde betrachtet, zwei *grofse* Luftströme existiren, welie die Windverhältnisse beherrschen.

Wäre es eine *tägliche Variation* in der Richtung es Windes, die durch das angewandte Verfahren elimirt würde, so müfste das von 6^h Morg. bis 10^h Ab. bei V. steigende, bei O. fallende Barometer des Nachts von 0^h bis 6^h, also überdem in der Hälfte Zeit, zürückgeen, d. h. wenn man die Beobachtung 6^h Morg. in die litte nähme, so müfste die Differenz zwischen 10^h Ab. nd 6^h Morg. sich umgekehrt verhalten, als die zwischen ' Morg. und 2^h Mitt. Ich habe diesen Fall nicht ganz ırchgeführt, sondern blofs zwei Monate, Januar und ıli gerechnet, von welcher Wahl kein Grund da ist ızunehmen, dafs sie zu Gunsten des Resultats geschen sey. Das Mittel aus diesen zwei Monaten giebt:

Wind.	Mittel.	Differenz.	Anzahl.	10h Ab.	6h Morg.	2h Mitt.	Diff. 10-6h.	6h — 2h.	10h — 2h.
NNO.	337''',20	+0,08	20	337''',02	337''',17	337''',41	—0,15	—0,24	—0,39
NO.	38 ,12	—1,01	14	38 ,10	38 ,20	38 ,05	—0,10	+0,15	+0,05
ONO.	37 ,11	+0,41	13	37 ,17	37 ,13	37 ,02	+0,04	+0,11	+0,15
O.	37 ,52	+1,41	40	37 ,38	37 ,52	37 ,66	—0,14	—0,14	—0,28
OSO.	38 ,93	—0,76	18	38 ,65	39 ,10	39 ,04	—0,45	+0,06	—0,39
SO.	38 ,17	+0,78	26	38 ,11	38 ,18	38 ,21	—0,07	—0,03	—0,10
SSO.	38 ,95	—1,07	12	38 ,90	38 ,96	39 ,00	—0,06	—0,04	—0,10
S.	37 ,88	—2,80	125	38 ,14	37 ,86	37 ,65	+0,28	+0,21	+0,49
SSW.	35 ,08	+1,43	32	35 ,39	35 ,05	34 ,89	+0,34	+0,16	+0,50
SW.	36 ,51	—0,20	35	36 ,63	36 ,54	36 ,35	+0,09	+0,19	+0,28
WSW.	36 ,31	+0,39	11	36 ,38	36 ,25	36 ,31	+0,13	—0,06	+0,07
W.	36 ,70	+0,57	189	36 ,70	36 ,71	36 ,70	—0,01	+0,01	±0,00
WNW.	37 ,27	+1,25	82	37 ,18	37 ,24	37 ,40	—0,06	—0,16	—0,22
NW.	38 ,52	—0,42	28	38 ,39	38 ,98	39 ,20	—0,59	—0,22	—0,81
NNW.	38 ,10	—0,14	9	37 ,01	38 ,10	39 ,18	—1,09	—1,08	—2,17
N.	37 ,94	—0,74	68	37 ,83	37 ,94	38 ,06	—0,11	—0,12	—0,23

Betrachten wir zuvörderst den Gang der Differenzen eben der Rubrik »Mittel,« so zeigt sich, dafs sie (durch cale Störung) ziemlich unregelmäfsig sind, was auch bei en jährlichen Mitteln (s. unten) in gewissem Grade der all ist. Die gröfsere Regelmäfsigkeit in den drei anern Differenz-Rubriken kann daher nur in der weiter ben erörterten Bedeutung der letzteren begründet seyn. ie Mittel sind von der gewöhnlichen Form der baromeischen Windrose so abweichend, dafs sie statt eines laximums bei NO. und eines Minimums bei SW., zwei laxima bei SO. und NW., und zwei Minima bei SSW. id ONO. zeigen. Daher sind die Wendepunkte in den ifferenzen zwischen den drei Tageszeiten sehr verschoen, und statt zweier Wendepunkte bemerkt man vier, elche die Differenzen in vier Theile theilen, zwei posive und zwei negative. Die zwei gröfsten Theile liegen beiden Seiten des Wellenthals bei WSW., die beien kleineren beziehen sich auf die schwächere Vertieng bei ONO. Man sieht, wie streng schon aus diesen vei Monaten die Differenzen an den Gang der Mittel ch *anschliefsen*, wie sie nicht an die Linie von SW. ich NO. gebunden sind, sondern lediglich von den letzren abhängen, sonach das oben gemachte Raisonnement, ifs eine *Drehung des Windes* das Bedingende sey, noch estärken.

Jedenfalls sieht man aber deutlich, dafs die Diffenzen zwischen 10^h und 6^h von denen zwischen 6^h und (also auch von denen zwischen 10^h und 2^h) wenig ler gar nicht abweichen; dafs also bei demselben Winde, o ein Steigen oder Fallen zwischen 6^h und 2^h stattfinet, es in demselben Sinne zwischen 10^h und 6^h geschehe. en Sinn der Differenzen zwischen 6^h und 2^h, wenn er is diesen zwei Monaten nicht recht deutlich hervoräte, haben wir schon vorher kennen gelernt. Es geigt also von früher zu wissen, dafs die Winddrehung on 6^h bis 2^h im Sinne SWN. geschieht, um behaupten

zu können, daſs dieſs auch von 10^h bis 6^h der Fall sey, das heiſst:

Das Gesetz ist unabhängig von der Periode des Tages.

Eine andere Rechnung der Beobachtungen derselben funfzehn Jahre giebt für die *barometrische Windrose* und *mittlere Windesrichtung* Danzigs in der jährlichen und vierteljährlichen Periode folgende Resultate:

1) Formeln.

Jahr: $b(m) = 337''',937 + 1''',190 \sin(m \,.\, 22\tfrac{1}{2}^\circ + 29^\circ 23')$
$+ 0\,,162 \sin(m \,.\, 45^\circ + 175^\circ 38')$

Frühling: $= 337\,,709 + 1\,,185 \sin(m \,.\, 22\tfrac{1}{2}^\circ + 40^\circ 21')$
$+ 0\,,297 \sin(m \,.\, 45^\circ + 101^\circ 28')$

Sommer: $= 337\,,285 + 0\,,694 \sin(m \,.\, 22\tfrac{1}{2}^\circ + 48^\circ 10')$
$+ 0\,,121 \sin(m \,.\, 45^\circ + 148^\circ 26')$

Herbst: $= 338\,,503 + 1\,,926 \sin(m \,.\, 22\tfrac{1}{2}^\circ + 33^\circ 24')$
$+ 0\,,588 \sin(m \,.\, 45^\circ + 194^\circ 19')$

Winter: $= 338\,,444 + 1\,,475 \sin(m \,.\, 22\tfrac{1}{2}^\circ + 25^\circ 35')$
$+ 0\,,784 \sin(m \,.\, 45^\circ + 171^\circ 20')$

2) Beobachtete Werthe der einzelnen Winde.

Winde.	Jahr.	Frühling.	Sommer.	Herbst.	Winter.
N.	338''',802	338''',858	338''',217	339''',816	339''',616
NNO.	38 ,342	38 ,714	37 ,575	39 ,487	39 ,142
NO.	38 ,755	39 ,022	37 ,893	39 ,660	39 ,335
WNO.	38 ,736	38 ,976	38 ,412	40 ,570	38 ,269
O.	38 ,626	38 ,236	37 ,465	39 ,671	39 ,487
OSO.	39 ,234	37 ,635	36 ,864	40 ,542	41 ,292
SO.	38 ,673	37 ,773	37 ,668	38 ,968	39 ,443
SSO.	38 ,110	37 ,862	37 ,390	38 ,648	38 ,095
S.	37 ,846	37 ,516	36 ,968	37 ,860	38 ,366
SSW.	36 ,355	36 ,940	36 ,241	35 ,807	36 ,761
SW.	36 ,220	35 ,860	36 ,558	36 ,015	36 ,588
WSW.	36 ,255	36 ,277	36 ,292	36 ,294	36 ,164
W.	37 ,096	36 ,796	37 ,092	37 ,306	37 ,146
WNW.	37 ,554	37 ,137	37 ,120	38 ,076	37 ,960
NW.	37 ,992	37 ,839	37 ,493	38 ,426	38 ,320
NNW.	38 ,397	37 ,910	37 ,312	38 ,907	39 ,117

1834. ANNALEN *No.* 31.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

3) Berechnete Werthe.

Wind.	Jahr.	Frühling.	Sommer.	Herbst.	Winter.
N.	338''',533	338''',767	337''',865	339''',418	339''',199
NNO.	38 ,768	38 ,927	37 ,912	39 ,592	39 ,076
NO.	38 ,922	38 ,831	37 ,875	39 ,819	39 ,060
ONO.	38 ,995	38 ,589	37 ,793	40 ,094	39 ,295
O.	38 ,962	38 ,321	37 ,685	40 ,258	39 ,656
OSO.	38 ,777	38 ,086	37 ,543	40 ,089	39 ,897
SO.	38 ,418	37 ,864	37 ,350	39 ,460	39 ,713
SSO.	37 ,917	37 ,594	37 ,102	38 ,439	38 ,997
S.	37 ,365	37 ,233	36 ,831	37 ,298	37 ,925
SSW.	36 ,896	36 ,819	36 ,602	36 ,402	36 ,882
SW.	36 ,630	36 ,469	36 ,489	36 ,047	36 ,278
WSW.	36 ,733	36 ,333	36 ,541	36 ,312	36 ,339
W.	36 ,888	36 ,515	35 ,759	37 ,040	36 ,996
WNW.	37 ,307	37 ,004	37 ,083	37 ,929	37 ,921
NW.	37 ,778	27 ,672	37 ,426	38 ,686	38 ,725
NNW.	38 ,203	38 ,320	37 ,704	39 ,167	39 ,155

4) Differenz zwischen 2. und 3.

Wind.	Jahr.	Frühling.	Sommer.	Herbst.	Winter.
N	+0,269	+0,091	+0,352	+0,398	+0,417
NNO.	—0,426	—0,213	—0,337	—0,105	+0,066
NO.	—0,167	+0,191	+0,018	—0,159	+0,275
ONO.	—0,259	+0,387	+0,619	+0,476	—1,026
O.	—0,336	—0,085	—0,220	—0,587	—0,169
OSO.	+0,457	—0,451	—0,679	+0,453	+1,395
SO.	+0,258	—0,091	+0,318	—0,492	—0,270
SSO.	+0,193	+0,268	+0,288	+0,209	—0,902
S.	+0,481	+0,283	+0,137	+0,562	+0,441
SSW.	—0,541	+0,121	—0,361	—0,595	—0,119
SW.	—0,410	—0,609	+0,069	—0,032	+0,310
WSW.	—0,478	—0,056	—0,249	—0,018	—0,175
W.	+0,208	+0,281	+0,333	+0,266	+0,150
WNW.	+0,247	+0,133	+0,037	+0,147	+0,039
NW.	+0,214	+0,167	+0,067	—0,260	—0,405
NNW,	+0,197	—0,410	—0,392	—0,260	—0,038

Folgendes sind die Zahlen der Beobachtungen, aus denen diese Mittel genommen sind:

Wind.	Jahr.	Frühling.	Sommer.	Herbst.	Winter.
N.	1425	493	590	195	147
NNO.	378	152	158	30	38
NO.	381	116	147	84	34
ONO.	190	58	83	33	16
O.	669	234	156	175	104
OSO.	292	74	58	98	62
SO.	500	132	56	137	175
SSO.	288	95	29	85	79
S.	2284	474	308	704	798
SSW.	582	107	113	205	157
SW.	761	165	140	273	183
WSW.	362	98	72	97	95
W.	2399	496	702	565	636
WNW.	999	241	278	225	255
NW.	576	143	165	153	115
NNW.	174	48	32	46	48

und die daraus nach der Lambert'schen Formel berechneten mittleren Windesrichtungen (die Intensitäten gleich gesetzt):

Jahr:	68°	7'
Frühling:	92	22
Sommer:	122	0
Herbst:	43	28
Winter:	44	34

die Winkel, welche die Resultirende mit dem Meridian bildet.

XX. *Ueber die Bestimmung der Richtung der durch elektrodynamische Vertheilung erregten galvanischen Ströme; von E. Lenz*[1]).

(Gelesen in der K. Academie der Wissenschaften zu St. Petersburg den 29. November 1833.)

n seinen »Experimentaluntersuchungen über die Elektriität,« welche die Entdeckung der sogenannten elektronamischen Vertheilung enthalten, bestimmt Faraday e Richtung der durch dieselbe hervorgerufenen galvaschen Ströme in der Art, dafs 1) ein galvanischer rom in einem ihm parallel genäherten Drahte, einen ihm itgegengesetzten hervorruft, in einem von ihm entfernn aber, einen in gleicher Richtung laufenden, und) dafs ein Magnet in einem sich in seiner Nähe bewenden Leiter einen Strom veranlafst, der von der Richng abhängt, in welcher der Leiter bei seiner Bewegung e magnetischen Curven durchschneidet (Poggend. Ann. 332, No. 5 §. 114 und 116 der Arbeit von Faraday). llein abgesehen davon, dafs hier zwei ganz verschiedene egeln für ein und dasselbe Phänomen gegeben werden lenn der Magnet läfst sich ja, nach Ampères schöner heorie, als ein System von circularen galvanischen Ströen betrachten), so ist die Regel nicht einmal, wenigens unmittelbar, ausreichend, indem sie manche Fälle gar cht in sich schliefst, z. B. den, wenn ein, gegen einen rom senkrecht gerichteter, Leiter längs diesem hinbe-

1) Einen früheren Aufsatz des geehrten Hrn. Verfassers: »Ueber die Wirkungen, nach welchen der Magnet f eine Spirale einwirkt, wenn er ihr plötzlich genähert oder von ihr entfernt wird, und über die vortheilhafteste Construction der Spiralen zu magnetoelektrischem Behufe« — hoffen wir den Lesern in einiger Zeit vorlegen zu können. P.

wegt wird; endlich aber hat sie im zweiten Punkt nach meiner Ueberzeugung nicht die zu wünschende Einfachheit, so dafs sie sich leicht auf die einzelnen Fälle anpassen liefse, und ich glaube, dafs andere Leser der sonst so vortrefflichen Abhandlung mir darin beistimmen werden, wenn sie sich des §. 116 erinnern, wo Faraday die obige Regel durch Bewegung einer Messerklinge an einem Magneten zu verdeutlichen sucht; ja Faraday selbst erwähnt der Schwierigkeit, die Richtung der Ströme gut zu verdeutlichen.

Nobili (in seiner Abhandlung, Poggend. Annal. 1833, No. 3) geht von dem ersten Satze Faraday's aus, dafs nämlich bei Annäherung eines Leiters an einen ihm parallelen galvanischen Strom in ersterem ein entgegengesetzter Strom erregt werde, bei Entfernung ein gleichgerichteter, und sucht dadurch allein alle Erscheinungen und die Richtungen der durch elektrodynamische Vertheilung erregten Ströme zu erklären. Allein diese in anderer Hinsicht sehr schätzenswerthe Arbeit hat in manchen Punkten für mich nicht den Grad der Evidenz, den man bei physikalischen Abhandlungen zu erwarten berechtigt ist, namentlich bei Erklärung derjenigen Ströme, S. 408, die in einem Leiter entstehen, der senkrecht auf einen galvanischen Strom gerichtet ist und sich längs diesem hinbewegt. Faraday hat gewifs Recht, wenn er der Theorie des italiänischen Physikers im Allgemeinen den Einwurf entgegensetzt, dafs bei der Drehung eines Magneten um seine eigene Axe und bei gehöriger Anlegung der Prüfungsdrähte ebenfalls ein galvanischer Strom erregt wird, ohne dafs hier ein Annähern oder Entfernen der Ströme des Magneten gegen denselben stattfindet, da im Gegentheil Alles in demselben seine gegenseitige Lage beibehält.

Gleich bei Durchlesung der Abhandlung Faraday's schien es mir, als müfsten sich sämmtliche Versuche der elektrodynamischen Vertheilung sehr einfach auf die Sätze

der elektrodynamischen Bewegungen zurückführen lassen, so dafs, wenn man diese als bekannt voraussetzt, auch jene dadurch bestimmt sind, und da sich diese Ansicht bei mir durch vielfache Versuche bestätigt hat, so werde ich sie im Nachfolgenden auseinandersetzen, und theils an bekannten, theils an eigens dazu angestellten Versuchen prüfen.

Der Satz, nach welchem die Reduction der magnetoelektrischen Erscheinung auf die elektromagnetischen geschieht, ist folgender:

Wenn sich ein metallischer Leiter in der Nähe eines galvanischen Stroms oder eines Magneten bewegt, so wird in ihm ein galvanischer Strom erregt, der eine solche Richtung hat, dafs er in dem ruhenden Drahte eine Bewegung hervorgebracht hätte, die der hier dem Drahte gegebenen gerade entgegengesetzt wäre, vorausgesetzt, dafs der ruhende Draht nur in Richtung der Bewegung und entgegengesetzt beweglich wäre.

Um sich daher den Sinn der Richtung des im beweglichen Draht durch elektrodynamische Vertheilung erregten Stroms zu verdeutlichen, überlege man, wohin müfste der Strom nach elektromagnetischen Gesetzen gerichtet seyn, wenn er diese Bewegung hervorgebracht hätte; der Strom wird im Drahte nach der entgegengesetzten Richtung erregt werden. Als Beispiel wollen wir uns den bekannten Faraday'schen Rotationsversuch vergegenwärtigen, wo der vertical herabhängende bewegliche Leiter von einem galvanischen Strom von oben nach unten durchlaufen wird, und folglich den Nordpol des gerade unter ihm befindlichen Magneten in der Richtung von N. durch O. nach S. umkreist; lassen wir nun den Strom den beweglichen Leiter nicht durchlaufen, geben ihm aber die so eben genannte Bewegung durch mechanische Mittel, so wird nach unseren Gesetzen in ihm ein Strom erregt, der, dem vorigen entgegengesetzt, den beweglichen Draht von unten nach oben durchläuft, und

in ihm nachgewiesen werden kann, wenn man das untere und obere Ende desselben mit dem Multiplicator in Verbindung setzt.

Wenn wir uns unser obiges Gesetz nun recht verdeutlichen, so werden wir daraus folgern können, dafs jedem elektromagnetischen Bewegungsphänomen ein Fall der elektrodynamischen Vertheilung entsprechen müsse; man braucht nur, wie im obigen Beispiele, die auf elektromagnetischem Wege erregte Bewegung durch andere Mittel hervorzubringen, und man wird einen Strom im beweglichen Leiter erregen, der dem im elektromagnetischen Experiment entgegengesetzt ist. Ich werde im Folgenden mehrere solcher sich entsprechender Phänomene anführen, und zwar so, dafs ich auf das elektromagnetische Phänomen sogleich das ihm entsprechende magnetoelektrische folgen lasse, und das erste durch einen Buchstaben des grofsen lateinischen Alphabets, das letzte durch den entsprechenden kleinen bezeichne. Dieses wird zugleich die Richtigkeit unseres Gesetzes am besten in's Licht setzen; zu noch gröfserer Verdeutlichung werden die der Abhandlung beigegebenen, mit denselben Buchstaben bezeichneten, Figuren (Taf. IV Fig. *A*, *a* — *G*, *g*) beitragen, bei welchen ich Folgendes bemerke: Die Pfeile bezeichnen sowohl die Richtung der Bewegung als die des Stroms, indessen habe ich beide Bedeutungen derselben durch ihre Form unterschieden, indem sich der Pfeil =+→ auf die Bewegung, der Pfeil +→ aber auf den Strom bezieht; ferner bezeichnet der vollkommen ausgezeichnete Pfeil ∘+→ oder +→ die beim Versuch gegebene Bewegung oder den gegebenen Strom, dagegen die mit punktirten Linien gezeichneten Pfeile gleicher Form, die als Resultat erhaltene Bewegung oder den als Resultat des Versuchs erhaltenen Strom. Bei Festhaltung dieser Bezeichnungen wird man die Figuren ohne Schwierigkeit verstehen. Ich gehe also zu den Versuchen selbst:

A. Ein von einem galvanischen Strom durchflossener ge-

radliniger Leiter zieht einen andern ihm parallelen beweglichen an, wenn der letztere durch einen Strom durchlaufen wird, der mit jenem ein und dieselbe Richtung hat; er stöfst ihn aber ab, sobald die Richtung des Stroms im beweglichen Leiter dem im unbeweglichen entgegengesetzt ist. (Ampère.)

a. Wenn von zwei geradlinigen, einander parallelen Leitern einer von einem galvanischen Strom durchlaufen wird, und wenn man den andern Leiter jenem in paralleler Richtung nähert, so wird während der Bewegung im bewegten Leiter ein entgegengesetzter Strom von dem im unbewegten hervorgerufen; entfernt man ihn aber, so ist der erregte Strom mit dem erregenden gleichlaufend. (Faraday.)

B. Wenn man zwei verticale kreisförmige Leiter hat, die, von nahe zu gleichem Durchmesser, mit ihren Ebenen auf einander senkrecht stehen und einen gemeinschaftlichen verticalen Durchmesser zur Axe haben, um welche beide (oder auch nur einer) drehbar sind, und wenn man durch beide einen galvanischen Strom leitet, so werden sie sich so an einander legen, dafs die Richtung der Ströme in beiden dieselbe ist. (Ampère.)

b. Wenn von zwei wie oben beschaffenen und disponirten kreisförmigen Leitern der eine, fest stehende, durch einen galvanischen Strom durchflossen wird, und wenn man dann den andern beweglichen jenem plötzlich aus der senkrechten in die parallel anliegende Lage bringt, so entsteht in ihm ein Strom, der dem im andern Leiter entgegengesetzt ist. (Lenz.)

Diesen letzten Versuch habe ich mit zwei kreisförmigen Leitern angestellt, von denen jeder aus 20 Windungen besponnenen Kupferdrahts bestand; der eine ward mit einem 2 Quadratfufs grofsen Zinkkupferpaar, der andere mit einem empfindlichen Nobili'schen Multiplicator in Verbindung gesetzt.

C. Wenn sich in der Nähe eines geradlinigen unbegränzten Leiters ein anderer geradliniger, auf jenem senkrechter, beweglicher und in der Art begränzter Leiter befindet, dafs er ganz auf einer Seite liegt, ihn also nicht kreuzt; und wenn beide Leiter von einem galvanischen Strom durchflossen werden, so wird der bewegliche Leiter sich längs dem unbegränzten hinbewegen, und zwar *in Richtung* des Stroms des letzteren, sobald sein eigener von jenem abwärts fliefst, *gegen die Richtung* aber, sobald sein eigener Strom dem unbegränzten zuströmt.

Die Benennung »begränzter« und »unbegränzter« Strom mufs in der in den Lehrbüchern des Elektromagnetismus gebräuchlichen Bedeutung genommen werden.

c. Bewegt sich ein begränzter Leiter, der senkrecht auf einen vom galvanischen Strom durchflossenen unbegränzten Leiter steht, längs diesem und in Richtung seines Stroms hin, so entsteht in ihm ein Strom, der gegen den unbegränzten Leiter gerichtet ist; bewegt sich aber der begränzte Leiter gegen die Richtung des Stroms im unbegränzten Leiter, so ist die Richtung des in ihm durch Vertheilung erregten Stroms von dem unbegränzten Strom abwärts. (Nobili; Poggend. Annalen, 1833, No. 3 S. 407.)

Im Vorhergehenden sind die Hauptfälle, wo ein galvanischer Strom auf einen andern einwirkt, betrachtet worden; im Folgenden werden wir auf dieselbe Weise die Erscheinungen einer wechselseitigen Einwirkung eines galvanischen Stroms und eines Magneten in ihren Hauptmomenten zusammenstellen. Durch eine zuerst von Ampère angegebene Vorstellungsweise findet man sich in den elektromagnetischen Erscheinungen dieser Art, was die Richtung der verursachten Bewegung anbetrifft, leicht zurecht; sie besteht bekanntlich darin, dafs man dem

Strome einen Kopf und Fufs, eine rechte und linke Hand giebt, oder, noch besser, sich selbst in den Strom versetzt denkt, so dafs derselbe (der positive) zu den Füfsen ein- und zum Kopfe austritt, während man das Gesicht zum Nordpol des Magneten wendet; dieser wird dann durch den Strom *links* hin oder der Strom (und also der Beobachter in ihm zugleich mit) am Nordpole rechts hinwegbewegt.

Von unserem allgemeinen Gesetz der Beziehung der magnetoelektrischen Erscheinungen auf die elektromagnetischen ausgehend, werden wir für letztere leicht eine ähnliche Regel ableiten können, die folgendermafsen lauten wird:

Es wird in dem vor dem Nordpol eines Magneten bewegten Leiter durch elektrodynamische Vertheilung ein galvanischer Strom entstehen, der, wenn man sich in der Art in den bewegten Leiter versetzt, dafs man das Gesicht zum Nordpol wendet und sich dabei mit dem Leiter rechts hinbewegt, einen vom *Kopf zu den Füfsen* durchströmt. — Diese Regel wird man in allen folgenden Anordnungen der Versuche bewährt finden.

D. Wenn ein geradliniger Strom über einer frei schwebenden, und durch die Erdkraft gerichteten, Magnetnadel ihr parallel fortgeführt wird, so dafs er von Süd nach Nord über ihr weggeht, so wird der Nordpol der Magnetnadel nach West abgelenkt; geht der Strom aber von Nord nach Süd, so ist die Abweichung nach Ost. — Ist der Draht unter der Nadel fortgeführt, so erfolgt im ersten Fall Abweichung nach Ost, im zweiten nach West. (Oersted.)

d. Wird ein Leiter über einen, seine natürliche Lage von Süd nach Nord habenden, Magneten, diesem parallel, fortgeführt und der Magnet dann plötzlich um seinen Halbirungspunkt mit dem Nordpol nach West gedreht, so wird im Leiter ein Strom von Nord nach Süd erregt; geschieht die Drehung des Magneten nach

Ost, so läuft der Strom von Süd nach Nord. Befindet sich der Leiter unter dem Magneten, so geht der Strom im ersten Fall von Süd nach Nord, im zweiten von Nord nach Süd. (Lenz.)

Zu diesem Versuche nahm ich als Leiter die, einen Fufs lange, Seite eines Quadrats, welches aus mehrfachen Windungen eines mit Seide besponnenen Kupferdrahts bestand; diese Seite näherte ich dem 5 Zoll langen Magneten so sehr, dafs die elektrodynamische Einwirkung desselben auf die andern drei Seiten gegen die auf diese eine Seite als verschwindend angesehen werden konnte. — Um die Richtung des hervorgerufenen Stroms der so eben gegebenen Regel gemäfs zu finden, denke man sich den Magnet als ruhend, und den Leiter im ersten Fall nach Ost, im zweiten nach West gedreht, was offenbar dasselbe ist, so wird man sich leicht zurechtfinden.

E. Wenn man einem vertical stehenden, kreisförmigen galvanischen Strom, der in horizontaler Richtung frei beweglich ist (z. B. durch Schwimmen auf einer Flüssigkeit), einen Magnet mit horizontaler Axe entgegen hält, so dafs seine verlängerte Axe durch den Mittelpunkt des kreisförmigen Stroms geht, und wenn des letzteren Richtung den Richtungen der Ströme im Magnet, nach Ampère's Theorie, parallel ist, so bewegt sich der Strom über den Magneten hin bis zur Mitte desselben, so dafs er ihn in dieser Lage des Gleichgewichtes wie ein Ring umschliefst. Kehrt man nun plötzlich den Magneten oder die Richtung des Stroms um, so bewegt sich der letztere von der Mitte des Magneten weg über seinen Pol hinaus. (De la Rive.)

e. Wenn man eine kreisförmige Spirale, die an ihren Enden mit einem Multiplicator verbunden ist, plötzlich über den Pol eines Magneten bis zur Mitte desselben schiebt, so entsteht in ihr ein galvanischer Strom, dessen Richtung den Strömen im Magnete entgegengesetzt ist; schiebt man sie von der Mitte über den Pol zu-

zurück, so ist der dadurch entstehende Strom mit den Strömen des Magneten gleichlaufend. (Faraday.)

Hieher gehört auch die bekannte Art des Versuchs, die von Nobili herrührt, dafs wenn ein mit einer Spirale umwundener cylindrischer Anker von weichem Eisen an die Pole eines Hufeisenmagneten angelegt wird, in der Spirale ein Strom hervorgerufen wird, der denen, welche der Magnet im Anker, nach Ampère, hervorbringt, entgegengesetzt gerichtet ist; beim Abziehen des Ankers im letzteren parallel laufender. Beim Anlegen des Ankers nämlich werden von den im Eisen nach allen Richtungen vorhandenen, die Molecüle desselben umkreisenden Strömen, die zunächst die Magnetpole berührenden von diesen in bestimmte Lage gerichtet; diese Richtung pflanzt sich, obgleich in unendlich kurzer Zeit, von beiden Enden des Ankers bis zur Mitte fort; er ist also eben so, als ob in die, den Anker umgebende, Spirale plötzlich, von der einen Seite ein Nord-, von der andern ein Süd-Pol, die in der Mitte sich zu einem Magneten vereinigen, hineingesteckt würden. Beide müssen in der Spirale gleichgerichtete Ströme hervorbringen, indem zwar die Pole, aber auch die Richtung ihrer Annäherung entgegengesetzt sind. Beim Abziehen verliert sich die Richtung der Ströme in der Mitte, wo sie am schwächsten war, am ersten, und er ist daher eben so, als ob die beiden Pole nach entgegengesetzter Richtung aus der Spirale herausgezogen würden. Dieser Versuch entspricht im Elektromagnetismus einem doppelten, wie der von de la Rive angestellte, wo sich von jeder Seite des Magneten ein beweglicher kreisförmiger Strom um denselben bis zur Mitte hin, oder von ihr wegschiebt.

F. Wenn man das unter den elektromagnetischen Versuchen so bekannte Barlow'sche Rad in die Ebene des Meridians bringt, durch dasselbe den Strom vom

Umfang zum Mittelpunkt leitet, und den Hufeisenmagneten so an den untern Rand desselben hält, dafs der Nordpol im West, der Südpol im Ost vom Rade liegt, so dreht sich das Rad um seine Axe in Richtung der Zeiger einer Uhr, deren Zifferblatt gegen West gekehrt ist; geht der Strom vom *Mittelpunkt zur Peripherie,* so geschieht die Bewegung in umgekehrter Richtung. — Wird der Magnet umgekehrt, so dafs der Nordpol im Ost liegt, so kehren sich auch in beiden Fällen die Richtungen der Drehungen um. (Barlow.)

f. Macht man eine Scheibe von Kupfer um ihre Axe drehbar und hält nahe an dem Rande derselben einen Hufeisenmagneten, so dafs der Nordpol über und der Südpol unter der Scheibe sich befindet, und dreht dann die Scheibe in Richtung der Bewegung der Zeiger einer Uhr, deren Zifferblatt nach oben gerichtet ist, so entsteht in der Scheibe ein Strom vom *Mittelpunkt zum Umfang*; geschieht die Drehung gegen die Bewegung der Zeiger der nach oben gekehrten Uhr, so geht der Strom vom *Umfang zum Mittelpunkt.* Bei Umkehrung der Pole des Magneten kehren sich auch die Richtungen der Ströme in der rotirenden Scheibe um. (Faraday.)

Das Entsprechende dieser beiden Versuche wird sogleich klar, wenn man sich das Barlow'sche Rad so gekehrt denkt, dafs es horizontal wird mit der Westseite nach oben, wie dieses in der hierzu gehörigen Figur geschehen ist.

G. Ist ein Magnet um seine eigene Axe drehbar und leitet man einen galvanischen Strom von seinem oberen Nordpol bis zur Mitte desselben durch seine Substanz hindurch, so dreht sich der Magnet in Richtung der Zeiger einer Uhr, deren Zifferblatt nach oben gekehrt ist. — Leitet man den Strom von der Mitte des

Magneten zum Nordpol hinauf, so ist die Drehung der vorigen entgegengesetzt. — Wird der Südpol nach oben gekehrt, so ist sie bei Richtung des Stroms vom Südpol zur Mitte gegen die Drehung der Uhrzeiger und bei Richtung des Stroms von der Mitte zum Südpol mit der der Zeiger übereinstimmend, immer das Zifferblatt nach oben gedreht [1]). (Ampère.)

g. Ist ein Magnet um seine Axe drehbar und mit dem Nordpol nach oben gerichtet, verbindet man in dieser Stellung seinen oberen Nordpol und seine Mitte mit dem Multiplicator, und giebt ihm hierauf eine Drehung um seine Axe, die in ihrer Richtung mit der der Zeiger einer Uhr (mit dem Zifferblatt nach oben) übereinstimmt, so zeigt der Multiplicator einen durch elek-

1) Um diesen Versuch anzustellen, bediene ich mich einer Vorrichtung, die einfacher als die gewöhnliche ist, und die ich daher hier angeben will (vergl. Fig. *G*). Eine Glasröhre von 3 Zoll Länge und 1 Zoll Breite *abcd* ist an ihrem unteren Ende *bd* durch einen Kork verschlossen, durch welchen ein eiserner Draht *fg*, wie in der Zeichnung sichtbar, gesteckt ist. Der von mir gebrauchte Magnet ist $2\frac{1}{2}$ Zoll lang, $\frac{1}{3}$ Zoll dick, cylindrisch und an seinen Enden halbkugelförmig gestaltet. Man gießt in die Röhre Quecksilber und steckt den Magneten bis zur Berührung mit der Spitze des Eisendrahts hinein, so wird dieses Ende durch Anziehung dort gehalten, und der Magnet schwimmt, mit dem andern Ende nach oben, vertical im Quecksilber; und da er den Eisendraht nur in einem Punkt, und zwar, wegen der halbkugelförmigen Gestalt der Enden, am höchsten Theil der Wölbung, folglich in der Axe des Magneten, berührt, so ist er so mobil wie möglich. Am oberen Ende *m* wird eine kleine Hülse von Papier über den Magneten eng anschließend geschoben, die oben etwas über demselben hervorragt, und so ein Schälchen bildet, welches einen Quecksilbertropfen aufnimmt. Stellt man nun den Apparat auf ein Brett mit einer Quecksilberrinne, in welche das untere Ende *g* des Eisendrahtes eintaucht, und setzt diese Quecksilberrinne mit dem einen Metall der galvanischen Kette in Verbindung, während man von dem andern Metall einen Leitungsdraht in den Quecksilbertropfen bei *m* hält, so beginnt die Drehung des Magneten um seine Axe augenblicklich.

trodynamische Vertheilung in dem Magneten erregten galvanischen Strom an, der von der Mitte desselben zum Nordpol gerichtet ist; geschieht die Drehung gegen die der Uhrzeiger, so geht der erzeugte Strom vom Pole zur Mitte. — Ist der Südpol nach oben gekehrt und zugleich mit der Mitte mit dem Multiplicator in Verbindung gesetzt, so ist der Strom bei der ersten Drehung vom Pole zur Mitte, bei der zweiten von der Mitte zum Pole gerichtet. (Faraday.).

Aus dem Bisherigen, hoffe ich, wird die Uebereinstimmung des oben ausgesprochenen Gesetzes in seinen Folgerungen mit der Erfahrung zur Genüge erwiesen worden seyn [1]).

LXXI. *Physiologisch-optische Beobachtung; von Hrn. Quetelet.*

(Aus dem vom Hrn. Verfasser übersandten *Bulletin de l'Academie royale des Sciences et belles-lettres de Bruxelles*, 1833, *No.* 17.)

Bei Wiederholung des von Newton in der 16. Aufgabe am Schlusse seiner Optik beschriebenen Versuchs über die Lichterzeugung durch einen schwachen Druck auf das Auge fand Sir Brewster es für nöthig den Newton'schen Satz, *daſs die Farben nach einer Secunde verschwinden, wenn Aug und Finger in Ruhe bleiben*, zu modificiren; er fand nämlich, daſs die Farben so lange verweilten als der Druck dauerte. Was die Natur des erzeugten Lichts betrifft, so sah Sir Brewster nur *weiſse* und *schwarze* Kreise nebst einem gleichförmigen rothen Schein, herrührend von dem durch die geschlossenen Augenlieder dringenden Licht, während Newton von pfauenschweifähnlichen Farben redet.

1) Zugleich ist dadurch bestätigt, daſs Hr. Ritchie dasselbe Gesetz geradezu verkehrt aufgestellt hat (S. 206 dies. Bandes), wenn anders ich den Sinn seines eben nicht präcisen Vortrags richtig gefaſst. P.

Newton und Brewster scheinen sich nur mit den Erscheinungen beschäftigt zu haben, welche durch einen Druck auf ein einziges Auge erzeugt werden; übt man aber den Druck zugleich symetrisch auf beide Augen aus, so werden die Erscheinungen noch sonst recht merkwürdig; und, was eigenthümlich ist, sie nehmen eine regelmäfsige Form an, welche bei allen Personen gleich zu seyn scheint.

Uebt man z. B. gleichzeitig einen Druck auf beide Augen aus, in entgegengesetzten Richtungen, wie wenn man sie einander nähern oder von einander entfernen wollte, so gewahrt man anfangs ein bläulichrothes Licht und darauf nach einigen Augenblicken ein gelblichweifses; fast zu gleicher Zeit zerfällt das Licht in kleine Rauten, die regelmäfsig auf einem Bündel gerader Linien vertheilt sind, die gegen ein und dasselbe Centrum convergiren, und, wie es scheint, sich nicht über 45° nach jeder Seite entfernen von dem Perpendikel auf der Geraden, welche durch die Mittelpunkte beider Augen geht. Dieser Bündel gerader Linien zeigt sich nur ein Weilchen, und scheint sich umzuformen in Hyperbeln, welche sämmtlich die eben erwähnte Gerade zur gemeinschaftlichen Axe haben, auch gemeinschaftliche Brennpunkte besitzen, in denen sich gestaltlose röthliche Flecke bilden; diese Brennpunkte weichen darauf aus einander und der Grund dieses glänzenden Gemäldes wird sehr wellenförmig. Diese glänzenden Wellen schiefsen, wie es scheint, in jedem Augenblick von verschiedenen Punkten aus, und besonders von dem, welcher den Centralpunkt für den Bündel der Geraden und für die Hyperbeln bildete.

Sobald der Druck aufgehört hat oder anfängt nachzulassen, gewahrt man nichts weiter als einen schwarzen Fleck, umgeben von einem gelblichen Licht und bedeckt mit kleinen rothen und gelben Fäden, welche sich mit sehr grofser Schnelligkeit bewegen. Fährt man fort die Augen *geschlossen zu halten*, so nimmt dieser Fleck und

der ihn umgebende Kreis endlich eine gleichförmige röthliche Farbe an, welche sehr lange anhält und zuletzt allmälig erlischt.

Selten sieht man die Erscheinung mit all den eben beschriebenen Umständen, weil es zu ihrer Hervorbringung einiger Uebung bedarf, und weil der Druck auf die Augen, der ziemlich schmerzhaft ist, hinreichend stark seyn muſs. Selbst wenn der Druck nicht sehr regelmäſsig ist, wird die Erscheinung ziemlich merklich abgeändert; übrigens ist es immer sehr leicht die Hauptumstände derselben wahrzunehmen.

LXXII. *Verbrennung des Eisens.*

Hr. Bierley — sagt Hr. D'Arcet in einer kürzlich der Pariser Academie vorgelesenen Note — schrieb mir von London, daſs ein weiſsglühender Eisenstab, in den Wind eines kräftigen Blasebalgs gehalten, sich nicht abkühle, vielmehr lebhaft verbrenne und nach allen Seiten hin Funken sprühe, wie Eisen bei Verbrennung in reinem Sauerstoffgas. Ich habe den Versuch wiederholt, und zwar mit vollem Erfolg. Um ihn leicht wiederholbar zu machen nehme ich einen Eisenstab, 4″ lang und 5‴ dick, durchbohre ihn an einem Ende, befestige in dem Loch einen 6″ langen Eisendraht und daran wieder eine Schnur, mittelst welcher ich nun den Stab, nachdem er rothglühend gemacht worden, wie eine Schleuder herumschwenke. Die Verbrennung des Eisens geschieht vollkommen, das Eisenoxyd wird, so wie es sich bildet, weit fortgeschleudert und das Ganze hat Aehnlichkeit mit dem, was man in der Feuerwerkerei eine *Sonne* nennt (*L'Institut. No.* 42 *p.* 71).

1834. ANNALEN №. 32.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

LXXIII. *Meinung von dem Kyanol, der Karbolsäure u. s. f. des Hrn. Runge; von Dr. Reichenbach.*

Im gegenwärtigen Bande dies. Ann. S. 65 u. ff. beschenkt uns Hr. Prof. Runge mit einer Abhandlung, in welcher er die Entdeckung von sechs neuen Stoffen auf sieben Blättern mit genialer Bündigkeit in Besitz nimmt. Für mich, der ich seit Jahren mit Untersuchungen über die trockene Destillation mich beschäftige, aus der jene Entdeckungen entnommen sind, mufste diese reiche Spende einen erhöhten Reiz haben; und da es mich stets mehr als ein halbes Jahr lang in Mühe erhielt, bis ich nur Eines neuen Stoffes aus dem Theer mit *Sicherheit* habhaft zu seyn glaubte, so mufste mich das neue Licht, das auf Einmal mit sechs neuen Worten dem so schweren Theerräthsel aufgehen sollte, zu freudiger Bewunderung hinreifsen. Nicht so bald hatte ich auch die so inhaltreichen Blätter gelesen, als ich schon alle Hände in Bewegung setzte, die neuen Runge'schen Körper zu bereiten.

Den Anfang machte ich mit der Karbolsäure, die mir der interessanteste Gegenstand schien. Während ich mit den Zurüstungen dazu beschäftigt war, verglich ich in meinen Gedanken die vorgeschriebene Bereitungsart mit den angegebenen Eigenschaften:

»Ein [1]) farbloser, ölartiger Stoff, der im Wasser untersinkt und ein grofses Lichtbrechungsvermögen besitzt, soll einen höchst ätzenden und brennenden Geschmack haben, soll auf der Haut mit brennender Empfindung einen weifsen Fleck machen, der besonders beim

1) Diesen Band der *Annalen*, 1834, S. 69.

Benetzen mit Wasser sichtbar wird, nach einer Minute sich in einen rothen umwandelt, die Haut nach einigen Tagen glänzend und sich abschuppen macht. Diese neue Säure soll sich ferner in Wasser farblos lösen, mit Salpetersäure roth werden u. s. w. Sie soll endlich das Eiweifs fällen, organische Stoffe vor Fäulnifs bewahren, den thierischen faulenden Stoffen den Geschmack benehmen u. s. w.«

Alle diese Eigenschaften, so höchst charakteristisch für das bekannte Kreosot, sollten einem ganz neu entdeckten Körper, Karbolsäure genannt, der nicht indifferent wie jener, sondern sauer, von Kreosot ausdrücklich gänzlich gereinigt, Leim fällend, durch Ammoniak und Luft unveränderlich, mit basisch essigsaurem Blei niederschlagbar, angehören, und dieser Körper sollte mit so überraschender Aehnlichkeit der Eigenschaften *neben dem Kreosot* im Theere existiren, ohne dafs ich ihn nach so langem Umgange mit diesen Dingen auch nur gewahr geworden wäre? — Warf ich nun aber meine Blicke auf die Bereitungsart [1]), und fand, dafs der neuentdeckte Körper mittelst Kalkmilch ausgezogen, durch Salzsäure wieder ausgetrieben, mit Wasser überdestillirt und darin gelöst, mit basisch essigsaurem Blei niedergeschlagen und davon durch Destillation wieder geschieden worden; so mufste ich betroffen hierin lediglich das Verhalten des Kreosots wieder erkennen, und es konnte mir kaum ein Zweifel übrig bleiben, dafs dieses Präparat effectiv nur jenes selbst seyn konnte, etwa in einem erhöhten Reinheitszustande, in dem es nun nicht mehr Kreosot bleiben konnte, sondern zu Karbolsäure veredelt war. Da mir diese Lehre von einem berufenen Chemiker, dem Hrn. Prof. Runge, ertheilt ward, der meine Schriften über die trockne Destillation laut seinen Allegationen genau kannte, so blieb mir nicht der geringste Zweifel über meine Mifsgriffe, und ich mufste mit einigem Erröthen in

1) Diesen Band der Annalen, 1834, S. 75.

seinen Worten, dafs es dem Kreosot *ähnle* (S. 69) davon jedoch *verschieden*, davon gänzlich *getrennt* sey (S. 76), fast eine gewisse Schonung muthmafsen, die er mir vor dem Publicum angedeihen liefs. So bei dem ersten Ueberblicke umwölkte Mifstrauen gegen mich selbst meine Stirn.

Dem zweiten Blicke gesellte sich die Erwägung bei: ich habe es bei mehr als Einer Gelegenheit gesagt [1]), dafs das Steinkohlentheeröl vom Holztheeröle in der Hauptsache wenig, und nur unter andern darin in der Nebensache verschieden sey, dafs das Ammoniak mit der Essigsäure in einem abgeänderten Verhältnisse darin steht, indem in dem Steinkohlentheere das Erstere, in dem Holztheere die letztere prädominirt, ohne dafs weder die Eine noch die Andere auf dieser und jener Seite ausgeschlossen wäre. Zu dessen Beleg behielt ich mir längst bevor, bei einer andern Gelegenheit den Beweis zu führen, dafs auch der Holztheer einen bedeutenden Antheil Ammoniaksalz enthält, wie wenig diefs auch mit unserer dermaligen Kenntnifs von der Constitution des Holzes zusammenstimmen möge. In meinen Abhandlungen über das Kreosot im VI. Bande des Schweigger'schen Jahrbuchs von 1832, S. 307, habe ich ferner an mehreren Stellen wiederholt, dafs *Kreosot* im Thiertheer, *Steinkohlentheer*, selbst Bernsteintheer, beiläufig so *reichlich vorhanden sey* als im Holztheer. Endlich habe ich in derselben Abhandlung, S. 355, dargethan, dafs Kreosot sich rasch mit Kalkmilch verbindet, und mit dieser in einer zureichenden Menge *Wasser vollständig auflöslich ist.*

Alles dieses zusammengenommen, folgt nothwendig, dafs Kalkmilch aus rectificirtem Steinkohlentheer eine so so reichliche Menge *Kreosot aufnehmen mufs*, als es nur immerhin zu seiner Sättigung bedarf, die nicht gering ist, und zwar um so weniger, als auf 12 Th. Oel 50 Th. Wasser vorgeschrieben sind. Die Abdampfung

1) Schweigger's Jahrbuch, 1831, Bd. 62 S. 62.

entläſst davon wenig oder nichts, und die Salzsäure im Ueberschuſs scheidet es vom Kalke ab und stellt es ölig wieder her. Die nun angegebene Destillation mit Wasser ist dieselbe, die ich so oft und dringend empfohlen habe, und die dann folgende gänzliche Auflösung in frischem Wasser ist eine ganz gesetzmäſsige Verfügung über das Kreosot, der nichts im Wege steht. Von nun an weicht Hr. Runge von meinem Gange ab, und fällt es mit basisch essigsaurem Bleioxyde, ein Verfahren, das ich bis jetzt nicht versucht habe, und dessen Werth leicht zu berechnen ist, wenn es sich um chemisch reine Darstellung handelt.

Man weiſs nämlich, und es steht in allen Lehrbüchern, daſs das basisch essigsaure Blei groſse Neigung hat, sich in pulveriges überbasischessigsaures Bleioxyd umzugestalten; daſs diese Neigung und sein Festhalten an Essigsäure so ausnehmend stark ist, daſs man des Ammoniaks in groſsem Ueberschusse, nach Berzelius Angabe (*Annal. de chimie, T. XCIV p.* 298), sich bedient, um es aus den wäſsrigen Lösungen des basischessigsauren Bleis zu bilden. Man weiſs ferner aus meinen Untersuchungen, einerseits, daſs das Kreosot eine sehr thätige Verwandtschaft zur Essigsäure hat [1]), andererseits, daſs es eine eigenthümliche Neigung besitzt, in eine den Doppelsalzen ähnliche Verbindung mit Salzen im Entstehungsmomente sich einzulassen, eine Art Verbindungen, die ich nicht näher untersucht, aber genau und mit Aufzählung mehrerer Fälle (S. 360) angegeben habe. Alles dieſs zusammengenommen, folgt, daſs jede Verbindung des Kreosots mit Bleisalzen mit Recht höchlich verdächtig ist, in dem Maaſse, daſs ich mich dieses Mittels zur Analyse enthalten zu müssen glaubte, und darum auch die für andere Körper so wichtigen wäſsrigen Bleiverbindungen beim Kreosot nicht besonders studirte, sondern eher vernachlässigte, wie dieſs aus der betreffenden Stelle

1) Schweigger's Jahrbuch, Bd. VI S. 348.

in meiner Abhandlung erhellt; wo ich zwar der Einwirkung des essigsauren Bleies auf Kreosotwasser Erwähnung thue, und angebe, dafs es keinen oder nur zweifelhaften Niederschlag bewirke, nicht aber des basischessigsauren Bleies (l. c. S. 356, 312; Bd. VII S. 72).

Eine solche Bleiverbindung nun soll man wohl auswaschen, gut trocknen, dann der *trocknen Destillation unterwerfen* und rectificiren, so soll es chemisch *reine, wasserfreie Karbolsäure geben.* Diefs sagt uns der Hr. Prof. Runge, l. c. S. 76, wirklich im Ernste.

Durch solche Tröstungen wieder etwas aufgerichtet, ging ich denn an mein Werk. Ich machte zwei Versuche, den Einen mit Steinkohlenöl, genau nach Hrn. Runge's Vorschrift, den Andern, einen Gegenversuch, mit reinem Kreosot. Ich will den Leser nicht lange aufhalten mit Erzählung der Vorarbeiten, deren Erfolg für sich klar ist, sondern zu der Wahlstatt bei dem Bleie eilen. Kalk und Wasser thaten ihre Dienste, lösten reichlich von dem Steinkohlenöle auf, Salzsäure stellte es her und basisch essigsaures Bleisalz fällte es; der dem Chlorsilber ähnliche käsige Niederschlag von basisch karbolsaurem Bleioxyd liefs sich gut aussüfsen und trocknen. In seinem ganzen Verhalten, Geruch, Geschmack und allen Reactionen schien alles nur mehr oder minder unreines Kreosot zu verrathen. — Ganz genau eben so benahm sich ein chemisch reines Kreosot, das ich, völlig unwirksam auf Pflanzenfarben, in Kalkwasser aufgelöst und weiter bis zum trocknen Kresotbleikalke geführt hatte. Mit beiden vollzog ich nun die trockne Destillation. Ich theilte sie in acht Fractionen und erhielt:

Vom sogenannten basischkarbolsauren Bleioxyde.	Vom Kreosotbleioxyde.
Erster Abhub.	
Wasser, indifferent.	Eben so.

Vom sogenannten basischkarbolsauren Bleioxyde.	Vom Kreosotbleioxyde.
Zweiter Abhub.	
Wasser u. gelbes Oel, beide indifferent.	Eben so.
Dritter Abhub.	
Oel ohne Wasser, etwas bräunlichgelb, aber völlig indifferent.	Eben so, etwas heller.
Vierter Abhub.	
Oel, noch etwas bräunlicher, aber wieder indifferent.	Eben so, etwas heller.
Fünfter Abhub.	
Oel, wieder etwas heller, säuerlich reagirend.	Eben so.
Sechster Abhub.	
Oel, eben so, stärker sauer, und Lackmus stark röthend.	Eben so.
Siebenter Abhub.	
Oel, nebst etwas Wasser, beide stark sauer.	Eben so.
Achter Abhub.	
Oel, mit eben so viel Wasser als Oel, beide ungemein sauer.	Eben so.

Alle diese Bruchtheile verhielten sich beiderseits vollkommen wie unreines Kreosot, und waren nach Geschmack, Geruch u. s. w. nicht davon zu unterscheiden. Die Hälfte der übergegangenen Karbolsäure war eben so indifferent, als das Kreosot von jeher gewesen, und zeigte keine Spur von saurer Beschaffenheit.

Darauf goſs ich die acht Fractionen von jeder Arbeit zusammen, trennte darauf das Wasser, und rectificirte nach Hrn. Runge's Vorschrift. Die Destillate wa-

ren farblos, reagirten in der That sauer, freilich von beiden Seiten, und mein Kreosot schien nun gar mich verlassen und in Karbolsäure sich verwandelt zu haben. Denn diefs Destillat war nun nach Hrn. Runge *reine wasserfreie Karbolsäure*, l. c. S. 76.

Was hiebei vorgegangen läfst sich bei geringer Kenntnifs der trocknen Destillation recht leicht berechnen. Um jedoch der Sache ein Ende zu machen, stellte ich folgendes Experimentum crucis an.

Ich mischte dieser reinen wasserfreien Karbolsäure so viel schwache Kalilauge zu, bis sie nicht nur neutralisirt war, sondern mit einem kleinen Ueberschusse das Curcuma zu bräunen anfing. Dann gab ich noch eine vielfache Menge Wasser zu und setzte alles in Destillationsrüstung. War der Stoff eine Säure, wie ihn Hr. R. dafür erklärt, so mufste er mit dem Laugensalze als karbolsaures Kali entweder zurückbleiben, oder aber, wenn es aus seiner salzartigen Verbindung durch blofse Wärme trennbar seyn sollte, so mufste er mit dem Wasser wieder als Säure überdestilliren; denn an Zersetzung war nicht zu denken, da er trockene Destillation aus Bleioxyd unverändert, also eine viel stärkere Hitze sollte ausgehalten haben. Der Erfolg aber war ein ganz und gar anderer. Mit dem Wasser destillirte ein *ganz neutraler* öliger Körper über, der, weit entfernt, eine Säure zu seyn, *absolut nichts anderes, als gewöhnliches Kreosot war*, unverändert mit all den wohlbekannten Eigenschaften, mit denen ich es schon vor anderthalb Jahren beschrieben habe. Und wie lange ich auch die Destillation unter wiederholter Erneuerung des Destillationswassers fortsetzen mochte, immer erhielt ich nur ganz neutrales wohl charakterisirtes Kreosot und Kreosotwasser in der Vorlage, in einer der vermeintlichen Karbolsäure ganz entsprechenden Menge.

Es ist unbegreiflich, wie Hr. Runge trockne Destillation einer *öligen Bleiverbindung* als den Weg bezeich-

nen konnte, eine neue Substanz organischer Abkunft chemisch rein auszuscheiden, ein Verfahren, welches man vielmehr umgekehrt nur dann anzuwenden pflegt, wenn man die entgegengesetzte Absicht hat, solch geartete Körper *zersetzen* und in neue Verbindungen umwandeln zu wollen. Es hätte im ganzen weiten Gebiete der Chemie keines ausgesonnen werden können, welche dem angegebenen Zwecke stärker diametral entgegengesetzt wirken konnte!

Der effective Erfolg der trocknen Destillation des karbolsauren Bleioxyds, oder vielmehr des Kreosotbleioxyds, ist in der That folgender. Die scheinbar trockne Masse kömmt zuerst in Schmelzung, entläfst einen Antheil Wasser, von dem sie durchaus durch Trocknen nicht frei gemacht werden kann. Dann entweicht ein Antheil Kreosot, den das Blei unverändert entläfst, während es einen andern Antheil in der Hitze zersetzt. Es bilden sich neue Producte, theils der Oxydation auf Kosten des Bleioxyds, theils der Verkohlung aus dem Kreosot. Das Destillat färbt sich jetzt und wird sauer durch die auf's Neue entstandene Essigsäure. Zuletzt kommt eine neue Menge sehr sauren Wassers, das Product der Verbindung eines Antheils des Sauerstoffs im Bleioxyd mit einem Antheil der Elemente im Kreosot. Untersucht man aber das übergegangene Kreosot für sich, so findet man es aufser allem diesen noch auf's Neue verunreinigt mit einer grofsen Zahl frischer Producte der trocknen Destillation, so zwar, dafs es sich jetzt in Kalilauge nur noch theilweise auflöst, ein guter Theil aber unlöslich über der Lauge schwimmen bleibt, der aus unreinem Kapnomor und andern neuentstandenen Stoffen besteht; dafs es auf's Neue von dem öfters erwähnten leichtoxydabeln Princip schnell in Berührung mit concentrirter Aetzlauge sich färbt u. s. w., kurz dafs man wieder ein ganzes Gemenge von theerartigem essigsauren Untereinder hat, vor welchem ich so sehr warnte durch die oft-

mals wiederholte Bemerkung in meinen Abhandlungen, Kreosot nie bis zur Trockne abzudestilliren, geschweige gar mit einer getrockneten erdigen oxydirenden Basis, wie Bleioxyd! Dieser vermeintlich neue Körper reagirt nun freilich sauer und in Manchem anders als reines Kreosot! Hr. Runge hat also nicht aus Theer Kreosot oder etwa eine Karbolsäure ausgesondert, sondern er hat uns *aus Kreosot wieder Theer machen gelehrt*, was auch auf die angegebene Weise recht gut gelingt.

Wie Hr. Runge, so zu sagen Angesichts des Kreosots, in solche Irrthümer verfallen konnte, ist unfaſslich. Hätte er einmal eine getheilte Destillation seiner Substanz vornehmen, oder nur die Bleidestillationen getheilt auffangen wollen, was bei Behandlung solcher Gegenstände ganz unerläſslich ist, so würde er sogleich die fortschreitenden Unterschiede jeder Fraction wahrgenommen, und an dem Wiedererscheinen von neugebildetem Wasser zu Ende der Arbeit haben erkennen müssen, auf welchem Abwege er ist, und wie weit entfernt von einem einfach neuen Grundstoffe!

Nachdem ich auf solche Weise meine Erwartungen von den neuen Runge'schen Stoffen gleich beim Ersten so bitter getäuscht sahe, so kann ich nicht verbergen, daſs mein Eifer, meine Zeit auf Bereitung der übrigen fünf zu verwenden, einigermaſsen abnahm. Dazu konnten denn einige weitere Betrachtungen nicht verfehlen das Ihrige beizutragen. So z. B. habe ich bekanntlich im Schweigger'schen Journale schon im Mai verflossenen Jahres eine Abhandlung über das Pittakall niedergelegt, von welcher die Angaben des Hrn. Runge über sein *Kyanol* augenfällig nur eine Art von Echo sind, das aber erst im Januar, also im achten Monate darauf, wiederholt. In einer auf jene unmittelbar publicirte Abhandlung vom *Juni 1833*, über das Pikamar, habe ich

alle jene Reactionen auf Pittakall öffentlich bekannt gemacht, welche der Mai-Abhandlung noch mangeln, und endlich bei der Naturforscher-Versammlung zu Breslau habe ich in der zweiten Sectionalversammlung der Chemiker die Reinigung des Pittakalls mit allen Nebenumständen erläutert. In diesen verschiedenen Mittheilungen ist genau veröffentlicht: 1) dafs man *mit Chlor blaue Reactionen* in Pikamar, Kreosot u. s. w. augenblicklich hervorrufen und es damit auf Gehalt eines darin befindlichen eigenthümlichen öligen Princips prüfen könne (siehe Schweigg. Jahrb. 1833, Bd. VIII S. 299, 304, 305, 310, 312, 366, 367, 368), 2) dafs man auch im *Theeröle diese blaue Färbung erzeugen*, folglich das Princip derselben darin nachweisen könne, so wie man es erst entsäure und dann entweder mit Barytwasser unter Mitwirkung der Luft menge, oder auch trocknes Barythydrat darin zerrühre (vid. loc. cit. S. 1 und 2); 3) dafs man dieses färbende Wesen isoliren und als einen eigenthümlichen Stoff frei darstellen könne, für welchen ich den Namen Pittakall in Vorschlag brachte (vid. loc. (cit. S. 3); 4) dafs dieser neue Stoff sich mit röthlichblauer Farbe in Säuren lösen und mit blauer Farbe mit erdigen Basen niederschlagen, und darum zur Färberei brauchen lasse, ja dafs derselbe, den Hr. Runge für eine Säure hält, mittelst Kali aus Wasser sich fällen lasse u. s. w. (vid. loc. cit. S. 56). Endlich ist derselbe schon in Lehrbücher übergegangen, und erscheint bereits in Geiger's Pharmacie, S. 925.

Da einem deutschen Professor der Chemie, der das Glück hat an den Pforten des Musensitzes von Berlin zu wohnen, unmöglich unbekannt seyn kann, was in Schweigger's, Erdmann's u. a. Zeitschriften Neues steht; da Hr. R. ferner an den Hrn. Prof. Fischer zu Breslau eine vorläufige Notiz über diese Gegenstände einsandte, die dieser aus dessen Auftrag bei der dortigen Versammlung vorlas, in Folge dessen er nothwendig in

mehrfache Kenntnifs meiner früheren Arbeiten und Publicationen kommen mufste, die schon aus dem Jahre 1832 herstammen: — so frage ich mich vergeblich, was den Hrn. R., anstatt meinen Arbeiten seinerseits einige neue Beobachtungen hinzuzufügen, mit geflissentlichem Ignoriren derselben, bestimmen konnte mit dem Pittakall eben so zu verfahren, wie er mit dem Kreosot gethan, nämlich es in eine neue Enveloppe zu bringen, umzutaufen, und als *sein* Kind auf die Bühne zu stellen?

Da Buchentheer, wie ich gezeigt habe, die blaue Reaction sehr stark liefert, und folglich das blaugebende Oel reichlich enthält, so versuchte ich, es nach der Methode des Hrn. Runge auszuziehen. Als ich bis zum kleesauren Kyanol gelangt war, das, mit Chlorkalklösung übergossen, blau werden sollte, erhielt ich aber keine Spur von Färbung; es scheint also auf diesem Wege nicht isolirbar. Der Grund davon ist unschwer einzusehen. Ich habe nämlich dargethan, dafs es mit Kali aus dem Theere in Gemeinschaft mit dem Pikamar leicht, reichlich und krystallisirt ausziehbar sey. Es hängt sich also Alkalien an; und wie es bei meinen Arbeiten dem Kali anklebte, so folgte es bei Hrn. Runge dem Ammoniak des Steinkohlentheers, das dem Buchentheer im freien Zustande fehlt. Die zwischen eingeschobenen Säuren ändern hieran nichts, als dafs sie die Quantität vermindern, denn ein Antheil der empyreumatischen Stoffe folgt bekanntlich dem Ammoniak durch alle Säuren nach. Wir sind also in der Sache um kein Haar breit weiter, und nachdem ich gezeigt habe, wie man das blauwerdende Princip an Kali bringen könne, lehrt uns Hr. Runge, wie man es an Ammoniak und kleesaures Ammoniak bringe. Damit ist es um nichts besser, und wir sind dem Besitze der Substanz, deren Daseyn ich bezeichnet habe, auf keine Weise näher gerückt. Wäre der von Hrn. Runge vorgezeichnete Weg zum Ziele führend, so würde er *beim Buchentheere* den Dienst nicht versagt

haben, in welchem der gesuchte Stoff doch so reichlich vorhanden ist.

Hr. Runge gesteht, S. 74, ein, dafs er mit der Darstellung des Pyrols noch nicht recht auf dem Reinen sey. Er führt uns damit auch nur (S. 75) bis zu einer wäfsrigen pyrolhaltigen Flüssigkeit, und bedauert, dafs diese nur sehr wenig davon enthalte; an einem andern Orte aber (S. 67) sagt er, dafs diese Substanz im reinen Zustande gasförmig sey. Aus dem Ganzen sieht man wohl, dafs er sie rein und isolirt niemals selbst besessen hat. Dessen ungeachtet giebt er (ibid.) wörtlich an, »dafs man durch ein Fichtenspänchen immer noch $\frac{1}{500,000}$ Pyrol entdecken könne.« — Unter solchen Umständen könnte es mir Hr. Runge nicht verdenken, wenn ich auf den Verdacht geriethe, dafs solche Angaben rein aus der Luft gegriffen seyen.

Was er uns über seine *Brunolsäure* sagt, ist um gar nichts von dem verschieden, was wir bereits aus den früheren Arbeiten Berzelius's über die Empyreumate wissen, der uns vor Jahren schon das Daseyn des Moders, oder wenn man ihn lieber so nennen will, der Humussäure, im Theere nachgewiesen hat (Berzelius, Lehrbuch der Chemie, übers. von Wöhler, Bd. III S 1146 bis 1159), welche Entdeckung demnach längst sein Eigenthum ist, und nicht von einem Andern mit Hülfe eines neuen Namens jetzt erst in Besitz genommen werden kann. — Aber die angebliche Brunolsäure ist nicht einmal reine Humussäure, sondern sie ist solche, vermischt mit einem Rückhalt von mehreren anderen empyreumatischen Gemengen, wie Jeder leicht einsicht, der nur einige nähere Bekanntschaft mit dem innern Verhalten der Empyreumate unter einander hat, und das ich, nöthigen Falls, nachzuweisen bereit bin.

Das *Pyrol* stöſst schon durch seinen Namen an; denn abgesehen davon, daſs es sprachgesetzwidrig ist, aus einem griechischen und einem lateinischen Worte einen Namen zusammenzusetzen, haben wir bereits von Berzelius ein Pyrelain, gleichen Sinn mit Pyrol, aber fehlerfrei ausdrückend, und dieses Wort ist also bereits in der Chemie vergeben und kann nicht noch einmal in einer andern Bedeutung in Anwendung kommen, welcher widrige Fehler, im Vorbeigehen zu erwähnen, auch dem Ausdruck Kyanol anklebt, wo das Wort Kyan in Conflict mit seiner älteren Bedeutung gerathen müſste, was Jedermann unangenehm wäre. Allein auch seinem Wesen nach wird es in seiner Ausstattung Niemand befriedigen können, mit welcher es Hr. R. abfertigt. Denn eigentlich ist vom ganzen Wesen des Pyrols nichts angegeben, als eine, in den Empyreumaten vorfindliche rothe Reaction auf Fichtenholz mittelst Salzsäure. Solchen Farbenreactionen aber begegnet man im Umgange mit diesen Gegenständen ganz unzählige, und schon bei Berzelius sind dergleichen purpurrothe unerwartete Färbungen aus Holzessig und Theerlösungen mehrfältig angegeben, ohne daſs dieser umsichtige Naturforscher davon gleich Anlaſs zu Aufstellung eines neuen Stoffes genommen hätte. Im Eingange stellt Hr. R. das Pyrol als eine Salzbasis auf; dann nennt er es (S. 74) einen amphoteren Körper, und endlich sagt er gleich darauf, daſs es sich eben so ungern mit Säuren als mit Basen verbinde; dem Leser bleibt also unter den dreien die Wahl. — Bei der Bereitung aus Knochenspiritus (S. 74) scheidet er es von Ammoniak mit einer (unbenannten) Säure und Auffangen in Kalkmilch: — eine Salzbasis (Pyrol) soll man also von einer andern Salzbasis (Ammoniak) *dadurch trennen*, daſs man eine Säure zugieſst (?) und dann die dadurch freigewordene (?) Salzbasis wieder in einer Salzbasis (Kalkmilch) auffängt? — Dieſs Verfahren klingt so *seltsam*, daſs ich nicht weiſs, was ich da-

von denken soll, und was die chemische Welt dazu sagen wird.

So viel für jetzt genug; ich werde vielleicht später Anlaſs nehmen, auf das Uebrige mit Specialitäten zurückzukommen.

Nach diesem Allen möchte ich wohl im Interesse aller lebenden und todten Chemiker Hrn. Runge bitten, wenn er die Gränzen seines Entdeckungsgebietes bei künftigen Gelegenheiten wieder weiter ausdehnen sollte, sich etwas genauer um die Feldmarken seiner schon ansässigen Nachbarn umzusehen, und sich und ihnen Gränzstreitigkeiten zu ersparen. Für die, welche leben und wachen, hat es zwar so viel nicht auf sich, die können sich wehren und solche Eingriffe zurückweisen; allein wenn es einen Todten träfe, der nicht mehr reden kann, so könnte unvermerkt der Lorbeer, der über seinem Grabe grünt, ausgehoben und in einen Garten verpflanzt werden, in den er nicht gehört.

Auſserdem will es mich bedünken, daſs, wenn Jemand irgend in ammoniakalischem Theere eine neue flüchtige Salzbasis entdecken sollte, vor Allem ältere Anrechte des Hrn. Unverdorben gewissenhafte Berücksichtigung zu erwarten hätten. Denn wenn gleich ich bewiesen zu haben glaube, daſs seine Basen nicht existiren, so kann doch Niemand auf's Neue eine solche Basis aufstellen, mit gänzlicher Uebergehung des Hrn. Unverdorben, und ohne darzuthun, daſs er nicht in dessen früheres Eigenthum sich einsetze. Ich habe diesem nachgewiesen, daſs seine Stoffe Ammoniak enthalten, und folglich keinen Anspruch auf Einfachheit und eigene Basicität haben; sollte nun Jemand ammoniakfreie Basen abscheiden, so würde er vorerst nur Hrn. Unverdorben in seine Entdeckungsrechte wieder einsetzen, denn eine Correction

ist noch keine Restitution. Wenn aber die Basen des Hrn. Runge nicht basischer seyn sollten, als seine Karbolsäure sauer, so möchte es selbst mit einer solchen Restitution sehr zweifelhaft aussehen.

Bis jetzt war es unter den Chemikern Sitte, wenn Einer eine Untersuchung unter den Händen hatte, und sie thätig betrieb, man ihn ungestört fortarbeiten und sich entfalten liefs. Viele Beispiele liegen davon vor. Der Reichthum der Chemie ist so grofs, und der zur Bebauung brachliegende Feldraum so unendlich weit und ausgedehnt, dafs die Lebenden alle Platz genug haben neben einander ihre Entdeckungen anzubauen, ohne einander in den Weg treten zu müssen. Da nun auch ich Denen beipflichte, welche weder zuvorkommen wollen, noch zuvorgekommen seyn mögen, so würde ich mich sehr gern von den Empyreumaten zurückziehen und sie Hrn. Runge allein überlassen, wenn ich wüfste, dafs er sie hinkünftig mit Gründlichkeit fortzubearbeiten gedächte.

Gewifs kann es Niemand aufrichtiger freuen, wenn von irgend einer Seite *gründliche* Beiträge zu Entwirrung der so verwickelten und schwierigen Materie von der trocknen Destillation geliefert werden, als mich, zumal wenn sie von einem meiner Freunde kommen, unter welche ich Hrn. Runge zählen darf. Aber je schwieriger mir die endliche Ergründung der Sache erscheint, je mehr eine vieljährige Erfahrung mich belehrt hat, wie nothwendig eine lange Vertrautheit mit dem Gegenstande ist, ehe man die eine oder die andere Erscheinung, auf die man stöfst, einem neuen Stoffe beimessen, oder wohl diesen nach einigem Hin- und Herschieben durch Säuren und Alkalien schon für isolirt und chemisch rein dargestellt betrachten darf; desto gröfser wird auch mein Widerwille gegen alle derlei oberflächliche Behandlung eines tiefen Gegenstandes, die, weit entfernt der Wissenschaft und der Aufhellung derselben förderlich zu seyn,

vielmehr zur Dunkelheit noch die Verwirrung hinzufügt, und so das Maafs widerwärtiger Schwierigkeiten zum Ueberfliefsen bringt.

Blansko, im Februar 1834.

LXXIV. *Sauerstoffabsorption des Platins.*

Von dem Hofrathe Prof. Döbereiner in Jena ist wieder eine der merkwürdigsten Eigenschaften des Platins und Irids entdeckt worden. Er fand nämlich, dafs jedes dieser beiden Metalle in seinem höchst fein zertheilten Zustande (wie beide erhalten werden, wenn man ihre Auflösung in Schwefelsäure, mit gewissen organischen Stoffen vermischt, dem Einflusse des Lichts aussetzt) beim Trocknen an der Luft aus dieser das 200- bis 250fache seines Volumens Sauerstoffgas aufnimmt, ohne sich mit demselben chemisch zu verbinden, und es mit einer Kraft verdichtet, welche dem Druck von 800 bis 1000 Atmosphären gleich ist. Eine so grofse mechanische Empfänglichkeit eines Metalls für Sauerstoffgas ist bis jetzt ohne Beispiel, und erklärt mit einem Mal alle die früheren von Döbereiner entdeckten wunderbaren chemischen Wirkungen jener zwei Metalle in ihrer Berührung mit verschiedenen oxydablen Substanzen und atmosphärischer Luft. Döbereiner glaubt, dafs jene Empfänglichkeit, richtig benutzt, zu noch gröfseren Entdeckungen, als die bereits von ihm gemachten sind, führen werde. — Eine andere nicht uninteressante Beobachtung von Döbereiner ist: dafs Aether schon bei der Temperatur von 90° R. verbrennt, und zwar mit einer nur im Dunkeln wahrnehmbaren blafsblauen Flamme, die nicht zündend wirkt, aber selbst so entzündbar ist, dafs sie sich bei Annäherung einer brennenden Kerze augenblicklich in eine hochlodernde, hellleuchtende Flamme verwandelt. (Preufs. Staatszeitung vom 13. März d. J.)

1834. ANNALEN №. 33.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

LXXV. *Ueber einige Producte der Steinkohlendestillation;*

von F. F. Runge.

Erste Fortsetzung.

Kyanol.

Die Scheidung des Kyanols aus dem Steinkohlenöl und seine Trennung vom Leukol durch Sättigen mit Kleesäure, oft wiederholtes Krystallisiren und Wiederauflösen ist bereits in diesem Bande der Annalen, S. 71, angegeben.

Um das Kyanol aus dem krystallisirten, kleesauren Salze darzustellen, wird seine wäſsrige Auflösung mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron im Ueberschuſs versetzt und destillirt. Das farblose wäſsrige Destillat enthält das Kyanol. Es wird daraus durch Schütteln mit 2 bis 3 Volumen Aether geschieden. Der Aether entzieht dem Wasser das Kyanol, welches, nach freiwilliger Verdunstung des ersteren, als farblose ölartige Flüssigkeit zurückbleibt.

Das Kyanol hat einen schwachen, eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Es ist flüchtig und verdunstet bald an freier Luft. Sein Dunst ist ohne nachtheilige Wirkung für Kopf und Lungen. — In wäſsriger Auflösung tödtet es aber Blutegel, unter Erscheinungen, die auf eine eigenthümliche Wirkung schlieſsen lassen. Der Egel dehnt sich anfangs unter nur schwachen Bewegungen zu einem langen Faden aus, ohne sich mit dem Schwanz am Glase anzuhalten, und wälzt sich herum, dann dreht er sich spiralförmig zusammen und stirbt endlich unter immer schwächer werdenden Bewegungen. Das Leukol wirkt ganz entgegengesetzt, indem dieſs den Blutegel unter den allerheftigsten Zuckungen tödtet.

Abgeschnittene Pflanzen vegetiren kümmerlich in wäfsrigem Kyanol und sterben in einigen Tagen. Stellt man die Versuche in Vergleich mit reinem Wasser in enghalsigen Flaschen an, so bemerkt man, dafs das reine Wasser sich schnell vermindert, indem es von den Pflanzenzweigen aufgesogen wird, das kyanolhaltige Wasser dagegen nicht oder doch ungleich langsamer.

Gegen Curcuma und Lackmus zeigt das Kyanol weder basische noch saure Reaction, auch dann nicht, wenn sie mit seiner wäfsrigen Auflösung in Berührung kommen.

Durch Salpetersäure wird das Kyanol zerstört. Dampft man viel Salpetersäure über wenig Kyanol bei 100° C. ab, so bleibt eine braunschwarz gefärbte Masse, die mit Kalkwasser keine blaue Auflösung giebt.

Durch Chlorkalk wird das Kyanol in eine Säure verwandelt, die mit Basen blaue Verbindungen bildet. Bringt man Kyanol mit 10 Mal so viel milchiger Chlorkalkauflösung (1 Chlorkalk auf 20 Wasser) zusammen, so entsteht ein höchst intensiv gefärbtes *prächtiges Veilchenblau*, das bei Zusatz von Säure in's Hochrothe übergeht. Kalk stellt die blaue Farbe wieder her. Diefs geschieht aber nur dann, wenn beim Zusatz der Säure kein unzersetzter Chlorkalk mehr vorhanden war; im entgegengesetzten Fall verwandelt sich das Kyanol durch's freie Chlor in einen braunen Stoff.

Schwefelsäure, kalt, reagirt nicht farbig mit Kyanol. Werden beide bis zu 100° C. erwärmt, so tritt eine schwache Bräunung ein.

Da die Alkalien das Kyanol aus seinen Verbindungen mit Säuren austreiben, so sind sie ohne zersetzende Wirkung auf dasselbe.

Das Kyanol enthält Stickstoff und giebt bei seiner Zersetzung Ammoniak, wie unten, S. 517, beim schwefelsauren Kyanol angegeben ist.

Im Wasser ist das Kyanol leicht löslich. Eben so in Alkohol und Aether. Letzterer entzieht, wie bereits S. 513 angegeben, der wäfsrigen Auflösung des Kyanol

Sowohl die wäfsrige als die ätherische Auflösung dunstet Kyanol aus. Taucht man in die Luft einer Flasche, welche wäfsriges Kyanol enthält, nur kurze Zeit einen salzsauren Fichtenholzspan, so färbt sich dieser dunkelgelb. Dasselbe geschieht, wenn man einen solchen Span über eine Schale legt, worin die ätherische Kyanolauflösung freiwillig verdunstet.

Wenn man Kyanoldunst mit dem der Salzsäure zusammenbringt, so erzeugen sich *keine* weifse Nebel.

Stellt man zwei Gefäfse unter einer Glocke neben einander, von denen das eine wäfsriges Kyanol, das andere verdünnte Salzsäure enthält, so zieht, innerhalb 12 Stunden, die Salzsäure Kyanol an und färbt nun Fichtenholz gelb.

Die wäfsrige Auflösung des Kyanols färbt das Fichtenholz nur schwach gelb; eine ätherische ertheilt ihm gar keine Farbe, die aber sogleich sehr stark erscheint, wenn man Salzsäure hinzubringt.

Die Metallsalze zersetzt das Kyanol nur unvollkommen. In den Auflösungen des neutralen und basisch essigsauren Bleioxyds bewirkt es Trübungen und weifse Niederschläge.

Salpetersaure Silberauflösung wird durch wäfsriges Kyanol nicht verändert. Erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag.

Bringt man auf eine, mit salzsaurer Goldoxydauflösung bestrichene, durch Wasserdampf von ungefähr 100° C. geheizte Porcellanplatte einen Tropfen wäfsriges Kyanol, so entsteht sogleich ein purpurfarbener Fleck, der schnell blaue Ränder bekommt und beim Eintrocknen sich blaugrau färbt. Dieser Fleck zeigt *keinen* Metallgoldglanz.

Erwärmt man salzsaure Goldauflösung mit einem Ueberschufs an wäfsrigem Kyanol, so bildet sich eine purpurrothe Flüssigkeit, die durch Alkalien *nicht* gebläut wird, also verschieden ist von dem Stoff, der sich durch Chlorkalk*einwirkung* bildet.

Die Säuren sättigt das Kyanol vollkommen, und bildet damit farblose, meistens schön krystallisirende Salze. Das essigsaure Kyanol krystallisirt nicht und ist mit Wasser sehr leicht destillirbar. Das salzsaure Kyanol fängt schon bei 100° C. an sich zu verflüchtigen, und das kleesaure Salz entläfst, etwas über 100° C. erwärmt, Kyanol, und verwandelt sich in ein saures Salz. — Reine und kohlensaure Alkalien scheiden aus den Kyanolsalzen das Kyanol ab. Im letzteren Fall ist jedoch das Kyanol nicht kohlensauer, indem das wäfsrige Destillat von essigsaurem Kyanol und kohlensaurem Natron das Kalkwasser nicht trübt.

Die Kyanolsalze werden leicht daran erkannt, dafs sie in wäfsriger Auflösung das *Fichtenholz dunkelgelb* färben. Diese Färbung ist verschieden stark nach der Verschiedenheit der Säure. Essigsaures Kyanol färbt am schwächsten, salz- und salpetersaures am stärksten. Wärme vermehrt die Färbung der letzteren.

Wenn eine Chlorkalkauflösung viel überschüssigen Kalk enthält, so färbt sie die Kyanolsalze *veilchenblau*. Ist diefs nicht der Fall, so tritt nur eine gelbe Färbung ein. — Um ein mit den stärkeren Säuren gesättigtes Kyanol schnell vom reinen Kyanol zu unterscheiden, so bestreicht man eine durch Dampf erwärmte Porcellanplatte mit basischer Chlorkalkauflösung, und bringt, wenn dieselbe eingetrocknet ist, einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit darauf. Das reine Kyanol erzeugt einen himmelblauen Fleck, der stellenweis rosenroth ist, die Kyanolsalze dagegen bewirken blofs eine Gelbung.

Schwefelsaures Kyanol.

Man mischt verdünnte Schwefelsäure und wäfsriges Kyanol, doch so, dafs letzteres im Ueberschufs ist, und dampft ab. Bildet eine an der Luft trocken bleibende weifse Krystallmasse. Verändert bei 100° C. die Farbe nicht.

In einer Glasröhre erhitzt, verkohlt sich das schwefelsaure Kyanol schnell unter Entwicklung von schwefliger Säure und Wasser. Kalkhydrat entbindet aus diesem Destillat Ammoniak.

Die wäſsrige Auflösung dieses Salzes färbt Fichtenholz dunkelgelb, basische Chlorkalkauflösung veilchenblau und röthet Lackmus.

Trotz dieser Röthung ist das schwefelsaure Kyanol ein neutrales Salz, das keine freie Schwefelsäure enthält, wie ich folgendermaſsen beweise.

Die Schwefelsäure zersetzt den Zucker bei 100° C., unter eigenthümlichen Farbenerscheinungen, je nach der damit in Berührung gebrachten Menge. Bestreicht man eine Porcellanplatte mit einer Auflösung von 1 Zucker in 30 Wasser, und erhitzt sie, wie bereits oben angegeben, mittelst Wasserdampf, so bringt ein Tröpfchen einer Flüssigkeit, welche auf 300 Wasser 1 Schwefelsäure enthält, einen *dunkelschwarzen Fleck* hervor. Bei einem gröſseren Wassergehalt ändert sich die Farbe, und geht z. B. in ein *dunkles Grün* über, wenn man von einer Flüssigkeit, welche in 8000 Wasser nur 1 Schwefelsäure enthält, einen Tropfen auf die heiſse gezuckerte Fläche bringt.

Dieſs Verhalten der Schwefelsäure zum Zucker ist hier zur Prüfung des schwefelsauren Kyanols benutzt. Ein Tropfen seiner Auflösung bringt aber weder einen schwarzen noch einen grünen Fleck auf der heiſsen Zuckerfläche hervor, sondern nur einen schwach braun gefärbten. Mischt man jedoch absichtlich Schwefelsäure hinzu, so treten die oben genannten Reactionen ein. Hieraus schlieſse ich, daſs das Kyanol die Schwefelsäure vollkommen neutralisire [1]).

1) Die eben erwähnten Veränderungen des Zuckers in Berührung mit freier Schwefelsäure, unter dem Einfluſs von 100° C., sind auch noch anderweitig zu benutzen; besonders da es uns an einem Reagens für *freie* Schwefelsäure bisher noch gefehlt hatte.

Salpetersaures Kyanol.

Man versetzt Salpetersäure mit wäfsrigem Kyanol im Ueberschufs und dampft zur Krystallisation ab. Um sicher

Der Zucker ist ein solches, und übertrifft rücksichtlich der Empfindlichkeit bei weitem den Baryt. So ist es z. B. unmöglich die Reaction deutlich wahrzunehmen, die ein Barytsalz in einem Tröpfchen, welches etwa $\frac{1}{10}$ Gran wiegt und nur $\frac{1}{80000}$ Schwefelsäure enthält, hervorbringt. Bei Anwendung des Zuckers und der Siedhitze ist diefs noch möglich. Mischt man 1 Gran Schwefelsäure mit 8000 Gran Wasser, so bringt 1 Gran von dieser Flüssigkeit auf der heifsen Zuckerfläche, wie bereits oben angegeben, noch einen dunkelgrünen Fleck hervor, der sich bequem in 10 und mehr Theile theilen läfst, was demnach $\frac{1}{80000}$ und noch weniger Schwefelsäure anzeigt.

Ein mit *Schwefelsäure verfälschter Essig kann mit gröfster Sicherheit* auf obige Weise geprüft werden.

Bei Kalk- und Bleiverbindungen, welche organische Säuren enthalten und durch Schwefelsäure zersetzt werden sollen, hält es oft sehr schwer den Punkt zu treffen, wo man mit dem Zusetzen der Schwefelsäure einhalten mufs. Mittelst des Zuckers ist diefs leicht zu ermitteln. Meistens wird jedoch auch die organische Säure durch die Schwefelsäure bei 100° C. verkohlt, wie z. B. die Weinsäure, und dann bedarf es des Zuckers nicht.

Da die Phosphorsäure den Zucker nicht zersetzt, so kann man bei Zerlegung der Beinasche mittelst Schwefelsäure gleichfalls den Zucker anwenden, um zu erfahren, ob sie vollständig geschehen oder ob ein Ueberschufs an Schwefelsäure vorhanden sey.

Schwefelsaure Metallsalze röthen Lackmus. Auch diefs ist nicht immer ein Beweis gegen ihre Neutralität. Denn schwefelsaures Zinkoxyd z. B. verändert die heifse Zuckerfläche nicht.

Umgekehrt ist nun auch die Schwefelsäure ein Reagens auf Zucker. Es wird zu diesem Behufe die Porcellanplatte mit saurem schwefelsauren Kali bestrichen und ebenfalls durch Wasserdampf geheizt. Da jedoch eine Menge anderer Stoffe gleichfalls durch Schwefelsäure verkohlt oder geschwärzt werden, so findet diefs nur eine untergeordnete Anwendung.

Bemerkenswerth ist es, dafs eine, mit Stärkekleister bestrichene Porcellanfläche die Zuckerfläche nicht ersetzen kann, indem sie nur höchst unmerkliche Veränderungen durch geringe Mengen Schwefelsäure erleidet. Ein Verhalten, das als ein chemischer Unterschied zwischen Zucker und Stärke gelten kann.

zu seyn, dafs keine Salpetersäure vorwalte, erhitzt man einige Tropfen der Mischung in einem Reactionsglase und bringt in den Dampfraum einen salzsauren Fichtenholzspan. So lange dieser sich noch nicht gelb färbt, mufs man mit dem Zusetzen des Kyanols fortfahren.

Das salpetersaure Kyanol krystallisirt in farblosen Nadeln, die in feuchter Luft nicht zerfliefsen. In einer Glasröhre erhitzt, verwandelt es sich unter schwacher Verpuffung schnell in eine schwarze kohlige Masse.

Das salpetersaure Kyanol löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol und Wasser auf. Beim Verdunsten der alkoholischen Auflösung bleibt das Salz röthlichbraun gefärbt zurück, eine Färbung, die sich erst beim Wiederauflösen in Wasser verliert.

Fichtenholzspäne erhalten in der Auflösung des salpetersauren Kyanols eine prächtig goldgelbe Färbung, die bei 100° C. sich nicht bräunt, dagegen an Schönheit zunimmt. Basische Chlorkalkauflösung erzeugt mit diesem Salze ein schönes Violett. Lackmus wird stark geröthet.

Diese Röthung ist aber wie beim schwefelsauren Salz kein Beweis für das Vorhandenseyn *freier* Säure. Die Verbindung mufs vielmehr als neutral betrachtet werden, was sich auf folgende Weise darthun läfst.

Die concentrirte Salpetersäure färbt bekanntlich Federn gelb. Verdünnte thut diefs auch, wenn man eine Hitze von 100° C. anwendet. Bringt man z. B. auf eine durch Dampf geheizte Porcellanplatte einen Tropfen einer höchst verdünnten Salpetersäure und wirft einige Federkielspänchen hinein, so färben sich diese, sobald die Verdunstung geschehen, sehr deutlich gelb. Beim Vorhandenseyn von sehr wenig Säure, zeigt sich die Gelbung blofs *an den Enden* der Spänchen; bei mehr Säure werden sie auf ihrer ganzen Oberfläche gelb.

Eine Gummifläche wirkt gleichfalls ganz anders als Zucker. Ein Tropfen, welcher $\frac{1}{300}$ Schwefelsäure enthält, färbt sie nicht schwarz, sondern nur schmutziggelb.

Prüft man nun auf gleiche Weise eine salpetersaure Kyanolauflösung, indem man einen Tropfen auf die heifse Porcellanplatte bringt und einige Federkielspänchen hineinwirft, so färbt sie dieselben *nicht* gelb, woraus ich schliefse, dafs in diesem Salze die Salpetersäure vollständig durch's Kyanol neutralisirt sey.

Der Beweis für die Neutralität dieses Salzes läfst sich auch noch dadurch führen, dafs es auf der 100° C. heifsen Porcellanplatte seine Farbe nicht verändert, dagegen sich sogleich *schwärzt*, wenn man etwas freie Salpetersäure hinzubringt.

Im Conflict mit *Salzsäure* und *Kupferoxyd* zeigt das salpetersaure Kyanol ganz eigenthümliche Reactionen. Bestreicht man die 100° C. heifse Porcellanplatte mit einer Auflösung von *salzsaurem* Kupferoxyd, und bringt, nachdem sie eingetrocknet ist, einen Tropfen salpetersaurer Kyanolauflösung darauf, so entsteht *auf der Stelle ein dunkel grünschwarzer* Fleck. Bei Anwendung *salpetersauren* Kupferoxyds ist diefs nur dann der Fall, wenn man gleichzeitig ein salzsaures Salz, z. B. salzsaures Kyanol bringt. — Hätten wir nicht für letztere Salze hinlänglich genügende Reagentien, so könnte diefs Verhalten einen praktischen Nutzen gewähren.

Erhitzt man salpetersaures Kyanol, mit salzsauren Salzen oder auch mit salzsaurem Kyanol gemischt, auf der Porcellanplatte bis zu 100° C., so erfolgt keine Zersetzung. Bringt man nun aber irgend ein Kupfersalz hinzu, so entsteht jene oben erwähnte Schwärzung. Höchst geringe Mengen Kupfersalz bewirken noch eine sehr starke Reaction [1]).

1) Das vorhin, S. 519, erwähnte Reagens für freie Salpetersäure (Federn) ist noch in vielen anderen Fällen anwendbar, die ich hier nicht alle aufführen mag. So kann man dadurch sehr schnell erfahren, ob eine Salzsäure salpeterhaltig sey. Reine verdünnte Salzsäure färbt die Federkielspänchen auf der heifsen Porcel-

Salzsaures Kyanol.

Man übersättigt Salzsäure mit wäſsrigem Kyanol; dampft ab und krystallisirt. Die Krystalle werden der Sublimation unterworfen, wobei sie anfangs schmelzen, und sich, unter Hinterlassung einer geringen Menge schwarzer Substanz, in Form weiſser Dämpfe erheben und an die Gefäſswände ansetzen.

Wenn trockner Kyanoldunst, wie er sich beim vorsichtigen Erhitzen des kleesauren Kyanols entwickelt, mit einem Holzstäbchen in Berührung kommt, das in Salzsäure getaucht worden, so färbt sich dieses Stäbchen gelb und erscheint nach längerer Zeit wie bereift von einem krystallinischen Anflug des gebildeten salzsauren Kyanols.

Das salzsaure Kyanol löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol und Wasser. Diese Auflösungen reagiren gegen Fichtenholz und Chlorkalk wie die des schwefel- und salpetersauren Kyanols. Auch wird Lackmus sehr stark geröthet.

Diese Röthung findet aber auch hier unbeschadet der Neutralität statt, wie das Verhalten gegen folgendes Reagens auf *freie* Salzsäure beweist.

Die groſse Familie der Rubiaceen charakterisirt sich chemisch durch eine in allen ihren Gattungen und den meisten Species vorkommenden Säure, welche ich *Rubiaceensäure* nenne, und die sich dadurch auszeichnet, daſs sie, mit Salzsäure bis zu 100° C. erhitzt, in einen *blaugrün* gefärbten Stoff verwandelt wird. Höchst geringe Mengen Salzsäure reichen hin, auf einer mit Rubiaceen-

lanplatte *nicht;* setzt man aber höchst kleine Mengen Salpetersäure oder auch nur Salpeter hinzu, so erfolgt die erwähnte Gelbung.

Auch die Neutralität anderer salpetersaurer Salze ist dadurch zu erforschen. So verändert z. B. die salpetersaure Bleioxydauflösung die Farbe der Federkielspänchen bei 100° C. nicht, obwohl diese sehr stark Lackmus röthet.

säure bestrichenen und durch Wasserdampf erhitzten Porcellanplatte blaugrüne Färbungen hervorzurufen, die, wenn man die verdünnte Salzsäure tropfenweis aufbringt, besonders an den Rändern der eingetrockneten Tropfen hervortreten [1]). Solche Färbungen bewirkt nun eine Auflösung des salzsauren Kyanols *nicht*, weshalb ich es für ein neutrales Salz halte.

Für sich in einer Glasröhre erhitzt, ist dieses Salz keiner Veränderung unterworfen. Mengt man es aber mit Salpeter und erhitzt es nun, so *schwärzt es sich sehr schnell* unter Entwicklung eines Geruchs wie beim Sublimiren des Indigs. Da die Schwärzung bei Gegenwart anderer salpetersaurer Salze auch erfolgt, *so kann das salzsaure Kyanol als ein Mittel dienen, höchst geringe Mengen salpetersaurer Salze aufzufinden.* Auch sind die Salzgemische in gleicher Weise auf Salpetersäure zu prüfen, indem andere Salze die Wirkung weder hindern noch ändern. Hievon sind jedoch die reinen und kohlensauren Alkalien und die organischen Salze ausgenommen, welche sich in der Hitze verkohlen.

Bei 100° C. wirkt das salzsaure Kyanol nicht auf das salpetersaure. Bringt man aber irgend ein Kupfersalz hinzu, so entsteht sogleich ein *schwarzer Fleck*, wie diefs bereits beim salpetersauren Kyanol angegeben ist. Hieraus erklärt sich nun, warum salzsaures Kyanol mit

1) Die hier erwähnte Rubiaceensäure kann man sich aus einer jeden Pflanze der genannten Familie darstellen, die, mit Salzsäure erhitzt, diese blaugrün färbt. Am leichtesten erhält man sie aus der Alizari oder levantischen Krappwurzel. Man übersättigt den kalt bereiteten Aufguſs der unverkleinerten Wurzel mit Kalkhydrat, filtrirt, setzt basisch essigsaures Bleioxyd im Ueberschuſs hinzu und filtrirt wieder. Das farblose Filtrat, welches man jetzt bekommt, enthält die Rubiaceensäure in Menge. Ein Theil davon wird durch Zusatz von Kalkwasser geschieden, indem Bleioxydhydrat mit rubiaceensaurem Bleioxyd niederfällt. Durch Schwefelwasserstoff trennt man letztere. (Künftig werde ich über diese Säure Ausführliches mittheilen.)

salpetersaurem, nicht aber mit salzsaurem Kupfer, wenn sie auf der heifsen Porcellanplatte befindlich sind, einen *schwarzen Fleck* hervorbringen. Zu bemerken ist hiebei noch, dafs *freie* Salzsäure auf der heifsen mit salpetersaurem Kupfer bestrichenen Platte einen *dunkelbraunen* Fleck erzeugt, der aber nach dem Erkalten wieder verschwindet. Vom salpetersauren Kyanol galt, wie bereits S. 520 angeführt, das Umgekehrte.

Die Chromsäure wird durch salzsaures Kyanol reducirt. Auf einer heifsen, mit doppelt-chromsauren Kali bestrichenen Porcellanplatte bringt ein Tropfen salzsaure Kyanolauflösung einen *dunkelschwarzen* Fleck hervor. Druckt man ferner auf Kattun, welcher mit chromsauren Bleioxyd gelb gefärbt ist, dasselbe Salz, so entstehen innerhalb zwölf Stunden *grüne* Muster. Diese sind schwarz, wenn die Auflösung des salzsauren Kyanols concentrirt war. Beide bleiben durch Spülen in Wasser unverändert.

100 sublimirtes salzsaures Kyanol ergaben, durch salpetersaures Silberoxyd zerlegt, folgendes Bestandtheilverhältnifs:

20,63	Salzsäure
79,37	Kyanol
100,00	salzsaures Kyanol.

Kleesaures Kyanol.

Die Darstellung dieses Salzes ist in diesem Bande der Annalen, S. 71, angegeben.

Es krystallisirt aus der wäfsrigen Auflösung in breiten Blättchen, aus der alkoholischen in sternförmigen Gruppen kurzer Spiefschen.

Bei 100° C. ist das kleesaure Kyanol unveränderlich. Bei etwas höherer Temperatur dunstet es Kyanol aus. Durch Erhitzen in einer Glasröhre entläfst es Kyanol und Wasser, und sublimirt als saures Salz von etwas gelblicher Farbe.

Das Neutral- oder Sauerseyn dieses Salzes erforscht man mit Gyps und Zucker. Löst man in 40 Gypsauflösung 1 Zucker auf und bestreicht damit die durch Dampf geheizte Porcellanplatte, so bringt ein Tropfen wäfsriger Kleesäure einen *schwarzen Fleck* hervor. Auf dieselbe Weise wirkt nun das sublimirte Salz. Das auf nassem Wege mit Ueberschufs an Kyanol dargestellte dagegen verändert die Gypszuckerfläche nur in sofern, als eine schwache Bräunung eintritt.

In Aether, Alkohol und Wasser ist das kleesaure Kyanol minder leicht löslich als die bereits abgehandelten Kyanolsalze.

Um sich einen Begriff von der Empfindlichkeit der Kyanolsalze rücksichtlich ihrer Gelbfärbung des Fichtenholzes zu machen, wird folgender Versuch dienen. Es wurde

1 Gran krystallisirtes kleesaures Kyanol in
8000 Gran Wasser aufgelöst, und in diese Auflösung wurden
1000 Gran feine Fichtenholzspäne

gebracht. Sie färbten sich *dunkelgelb*. Da nun ein Quadratfufs solcher Späne nicht mehr als 100 Gran wog, so macht diefs eine Gelbfärbung von 10 Quadratfufs Späne auf *beiden Seiten* mit 1 kleesaurem Kyanol. Es ist also, wenn man sich diese 20 Quadratfufsfläche mechanisch eintheilt, einleuchtend, dafs ich nicht zu viel behauptete, wenn ich S. 66 dies. Bandes sagte, man könne mittelst Fichtenholz noch $\frac{1}{2}$ Milliontheil Kyanol auffinden.

Die grofsen Schwierigkeiten, die bis dahin noch damit verbunden sind, das Kyanol in gröfserer Menge darzustellen, sind Schuld daran, wenn im vorliegenden Aufsatze manche Untersuchung, z. B. die quantitative der Salze, und die genauere Bestimmung ihrer Krystallform und ihrer Auflöslichkeit unterblieb.

LXXVI. *Ueber die ätherischen Oele; von Hrn.* Couërbe.

(*Ann. de chim. et de phys. T. LIII p.* 219.)

Da die Elementar-Analyse mehrer ätherischen Oele mir keine einfachen und auf eine wahrscheinliche Theorie zurückführbaren Resultate gaben, so habe ich geglaubt, diese Körper könnten wirklich zusammengesetzt seyn, eine Idee, die ich übrigens schon vor vier Jahren in einer Abhandlung, betitelt: *Réflexions sur le principe volatil des matières organiques*, ausgesprochen habe.

Die Dichtigeit der Dämpfe dieser Oele, die ich gleichfalls nach Umständen veränderlich fand, hat mich auch in meiner Meinung bestärkt, und von da an habe ich jedes System aufgegeben, um mich der Beobachtung zu widmen. Die Untersuchungen, welche ich bisher angestellt, beweisen auf eine ziemlich deutliche Weise, dafs die ätherischen Oele aus einem geruchlosen Oele und aus einer Säure bestehen, welche letztere hauptsächlich dadurch charakterisirt ist, dafs sie den Geruch des Oels und seinen scharfen, heifsen Geschmack besitzt.

Da ich mich hier nur auf eine Anzeige von meiner Arbeit beschränke, so begnüge ich mich zu sagen, dafs man zu diesen Resultaten gelangt, indem man die ätherischen Oele mit ätzenden Alkalien, so wie mit anderen in meiner Abhandlung angegebenen Mitteln behandelt.

Zuweilen erhält man hiebei zwei Säuren, von denen die eine flüssig, die andere fest und krystallisirt ist.

In der Arbeit, welche ich der Academie über diese Körper vorzulegen gedenke, werde ich nicht ermangeln, das farblose Oel und die mit demselben verbundene und durch dasselbe versteckte Säure zu beschreiben, ich werde die ätherischen Oele unter einem neuen Gesichtspunkt betrachten, welcher erlaubt in diesen Körpern eine gewisse, wenn auch sehr kleine Menge Sauerstoff anzuneh-

men. Endlich werde ich zu beweisen suchen, dafs die flüssige Base (das geruchlose Oel), welche die riechende Säure verdeckt, bald ein Kohlenwasserstoff, bald ein ternäres Oxyd (ein Kohlenwasserstoffoxyd) ist, welches solcher Abänderungen fähig ist, dafs man es in eine Art Aether verwandeln kann.

Alle ätherischen Oele zeigen indefs nicht das nämliche Phänomen, erleiden aber nichts destoweniger merkwürdige Abänderungen. So wird das *Cajeputöl,* in welchem ich ein Atom Sauerstoff gefunden habe, immerfort wohlriechender, und erlangt endlich einen dem Kampher so ähnlichen Geruch, dafs man es sehr leicht mit diesem verwechseln kann. Diefs kann indefs nicht in Erstaunen setzen, da das von mir analysirte Cajeputöl nur dadurch vom Kampher abweicht, dafs es ein halbes Atom Sauerstoff mehr als dieser enthält, so dafs man es als ein Halb-Oxyd von demselben betrachten könnte. Wahrscheinlich ist es nicht das einzige Oel, welches den sonderbaren und unbekannten Gesetzen der Anomalieen unterworfen ist.

Mehre Chemiker, die vor zwei Monaten bei mir im Laboratorium einige meiner Versuche sahen, unter andern Hr. Bussy, vermochten nicht das von seiner Säure befreite Terpentinöl als solches zu erkennen.

LXXVII. *Zerlegung des Gewürznelkenöls.*

Im Bd. XXIX dies. Annal., S. 87, haben wir die Analyse des Gewürznelkenöls von Hrn. Dumas mitgetheilt; in Bezug darauf halten wir es für nöthig, auch folgende Notiz des Hrn. Prof. Liebig aus den Annalen der Pharmacie, Bd. IX S. 68, hier aufzunehmen.

Hr. Ettling hat sich in meinem Laboratorium vor einigen Monaten mit demselben Oel beschäftigt, welches eigends zu diesem Zwecke aus Gewürznelken durch Destillation im Wasserbade bereitet worden war; es sind seine Resultate, welche ich jetzt mittheilen will.

Dieses Oel, welches Hr. Dumas als eine einfache Verbindung annimmt, ist ein Gemenge von zwei Substanzen, wovon die eine sich mit Basen verbindet, und da-

ırch ihre Flüchtigkeit verliert, während die andere da-
ɔn nicht verändert wird; die Trennung beider ist des-
ılb leicht, man mischt das rohe Oel mit einer starken
ıustischen Kalilauge und destillirt.

Als Product der Destillation geht mit Wasser ein rbloser öliger Körper über, der auf dem Wasser schwimmt ıd eine grofse lichtbrechende Kraft besitzt; sein spec. Ge- icht ist 0,918 bei 8°. Durch Alkalien, durch Kalium, ird er nicht verändert, er enthält keinen Sauerstoff, sie- ıt bei 142° bis 143°, und ist ein Kohlenwasserstoff, voll- ɔmmen gleich zusammengesetzt wie das Terpenthinöl etc.

0,5675 Grm. lieferten 1,814 Grm. Kohlensäure und 601 Wasser. Diefs giebt für 100 Theile:

88,38457	Kohlenstoff
11,76689	Wasserstoff
100,15146	

ıtsprechend einer theoretischen Zusammensetzung von $_5 H_8$. Dieses Oel mit trocknem salzsaurem Gas in Be- ıhrung gebracht, absorbirt davon eine grofse Menge, ıne eine krystallinische Verbindung zu bilden.

Das bei obenerwähnter Destillation mit Kali in Ver- ndung gebliebene Oel, das wir seiner Eigenschaften we- ın Nelkensäure nennen wollen, erhält man ganz rein, enn dieser Rückstand mit einem Ueberschufs von Phos- ıorsäure oder Schwefelsäure vermischt und destillirt wird. ıan erhält ein klares farbloses Oel, welches Lackmus rö- et und Alkalien vollkommen neutralisirt; mit Barytwas- r oder Kali vermischt, verbindet es sich damit sogleich ı weifsen krystallinischen, in Wasser auflöslichen Salzen, elche beim Abdampfen eine alkalische Reaction annehmen.

Die Nelkensäure ist schwerer wie Wasser, ihr spec. ewicht ist 1,079 und sie kocht bei 243°.

0,493 lieferten 1,295 Kohlensäure und 0,330 Was- r. Diefs giebt für 100 Theile:

72,6327	Kohlenstoff
7,4374	Wasserstoff
19,9297	Sauerstoff

ıtsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

24 C =	1834,488	72,7486
30 H =	187,194	7,4233
5 O =	500,000	19,8281
	2521,682	100.

Die genaue Bestimmung des Mischungsgewichts der Säure durch die Analyse der Salze ist mit Schwierigkeiten verbunden. Wenn auch die Darstellung derselben ganz leicht ist, so ist es beinahe unmöglich einen Ueberschufs an Säure oder Base zu vermeiden. Das Barytsalz und Bleisalz lassen sich noch am leichtesten darstellen, aber beim Auswaschen ziehen beide Kohlensäure an, und die Analyse wird dadurch unrichtig.

Das direct mit Barytwasser und Nelkensäure dargestellte Salz enthält etwa 83 Proc. Säure, behandelt man es mit Weingeist und dampft die weingeistige Lösung ab, so krystallisirt daraus ein anderes, welches in 100 Theilen nur 68 Säure lieferte.

Mit Bleioxyd bildet die Nelkensäure ebenfalls saure basische und überbasische Salze. Das letztere ist $\frac{1}{3}$saures Salz, und enthält in 100 Theilen:

62,61	Bleioxyd
37,39	Säure
100,00.	

Woraus sich die Zahl 2498,334 als Mischungsgewicht berechnet, was mit obigem nahe übereinstimmt.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über Nelkensäure, so verbinden sich beide unter Erwärmung, allein die Säure kann nicht vollständig damit gesättigt werden. In dem Apparate gelinde damit geschmolzen, verliert die Verbindung eine gewisse Menge Ammoniak und es bleibt ein saures Salz zurück. 1,906 Grm. Nelkensäure nehmen 0,093 Grm. Ammoniak auf, beim Erhitzen bis zum Schmelzen gingen 0,022 Grm. hinweg, und bei nochmaligem Durchstreichen hatte diese Quantität im Ganzen 0,079 Ammoniak aufgenommen. Berechnet man darnach das Atomgewicht der Säure, so erhält man die Zahl 5047, genau die doppelte, welche die Rechnung angiebt.

Das rohe Nelkenöl gab durch die Analyse folgende Resultate. 0,5165 lieferten 1,394 Kohlensäure und 0,379 Wasser; in 100 Theilen:

74,6279 Kohlenstoff, 8,1531 Wasserstoff, 17,2189 Sauerstoff, entsprechend $C_{57}H_{75,4}O_{10}$; hievon abgezogen die Nelkensäure $C_{48}H_{60}O_{10}$, bleibt $C_9H_{15,4}$, nahe die Zusammensetzung des flüssigen Kohlenwasserstoffs.

XXVIII. *Chemische Untersuchung des Nadelerzes;*
von Herrmann Frick.

Die chemische Zusammensetzung des Nadelerzes ist zu-
st durch John [1]) bestimmt worden. Er zeigte durch
ine Untersuchungen, dafs dasselbe nicht, wie man bis-
r annahm, ein Chromerz sey, sondern eine Verbin-
ing hauptsächlich von Wismuth, Blei, Kupfer und Schwe-
l, in welcher die Bestandtheile in folgenden Verhält-
ssen enthalten sind:

Wismuth	43,20
Blei	24,32
Kupfer	12,10
Nickel	1,58
Tellur	1,32
Schwefel	11,58
Verlust	5,90
	100,00

Nickel und Tellur werden nur vermuthungsweise
rin angegeben; die Versuche, aus welchen John die
nwesenheit dieser Substanzen vermuthet hat, sind kei-
swegs entscheidend, auch habe ich bei meinen Ver-
chen diese Substanzen nicht darin entdecken können.
Die Ursache des starken Verlustes von 5,90 Proc.,
r bei der Analyse stattgefunden hat, sucht John theils
oxydirtem Schwefel, theils in Sauerstoff.

Berechnet man die Schwefelmengen, die die ange-
benen Metalle aufnehmen, so findet man, dafs sie in

1) Gehlen's Journal für Chemie, Physik und Mineralogie, Bd. V
S. 227.

keinem einfachen Verhältnisse stehen. — Berzelius [1]) hat zwar nach der John'schen Analyse eine Formel für die Zusammensetzung des Nadelerzes aufgestellt, nämlich:

$$\acute{C}u\,\acute{B}i + \acute{P}b\,\acute{B}i$$ [2]),

aber diese Formel ist, als die einfachste Art, in welcher sich die von John im Nadelerze gefundenen Metalle verbinden, mehr angenommen, als aus der Analyse selbst abgeleitet. Dieser Umstand sowohl, als auch der starke Verlust bei der John'schen Analyse machten eine neue Untersuchung des Nadelerzes wünschenswerth, und hatten mich veranlafst, eine solche zu unternehmen. — Sämmtliche Analysen hatte ich Gelegenheit im Laboratorium des Professor H. Rose anstellen zu können. — Das von mir untersuchte Nadelerz war, wie das von John untersuchte, aus den Goldgängen von Beresow im Ural, welches auch bis jetzt noch der einzige bekannte Fundort desselben ist. Es findet sich daselbst, wie bekannt, meistentheils nur in mehr oder weniger dikken, gewöhnlich doch nur in sehr dünnen und nadelförmigen prismatischen Krystallen, die auf der Oberfläche stark gestreift, nach einer Richtung paralell der Hauptaxe unvollkommen spaltbar und stets in Quarz eingewachsen sind. Seltener kommt es in kleinen derben Partien im Quarze vor, in welchen es einen unebenen Bruch zeigt. Es hat auf dem frischen Bruche eine schwärzlich bleigraue Farbe und Metallglanz, läuft jedoch nach und nach bräunlich an. Die Härte ist unter der des Kalkspaths; das specifische Gewicht beträgt, nach Karsten, 6,125, bei meinen Versuchen fand ich es 6,757. Es ist

1) Anwendung des Löthrohrs, S. 137.

2) Die von Berzelius aufgestellte Formel heifst eigentlich:

$$\acute{P}b^3\,\dddot{B}i + \acute{C}u^3\,\dddot{B}i.$$

Aus den neueren Untersuchungen von H. A. Stromeyer folgt indessen, dafs die bekannte Schweflungsstufe des Wismuths mit $\acute{B}i$ zu bezeichnen ist.

vielleicht etwas zu hoch, denn ungeachtet die Stücke, die gewogen wurden, sorgfältig ausgesucht und zerkleinert waren, so enthielten sie doch noch, wie die Analysen ergaben, die später mit denselben Stücken unternommen wurden, etwas Gold, das sehr häufig in das Nadelerz eingesprengt vorkommt, aber die Menge desselben war sehr gering, so dafs sie nicht die Ursache des Unterschiedes mit der Angabe von Karsten ausmachen kann. Das Verhalten vor dem Löthrohr ist von Berzelius ausführlich beschrieben worden.

2,815 Grm. des von aller Bergart und eingesprengten Goldes mit vieler Sorgfalt befreiten Erzes wurden zum feinen Pulver zerrieben, mit Salpetersäure gekocht und oxydirt. Es löste sich Kupfer und Wismuth, so wie auch etwas Blei und Schwefel auf, und es bildete sich ein unauflöslicher Bodensatz von schwefelsaurem Bleioxyd. Letzterer wurde von etwas eingemengtem Golde (0,0206 Gr.) durch Schlemmen getrennt, auf einem gewogenen Filtrum, mit einer geringen Menge Schwefel, der sich noch nicht oxydirt hatte, filtrirt, und mit Wasser, zu dem etwas Salpetersäure gesetzt war, ausgesüfst. Der Niederschlag wog getrocknet 1,1074 Grm., nachdem er geglüht und der Schwefel verbrannt war 0,658 Gr.; er bestand also aus 0,2074 Gr. Schwefel und 0,658 Gr. schwefelsaurem Bleioxyd, welche 0,4493 Gr. Blei und 0,0698 Gr. Schwefel enthalten.

Zu der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde eine Auflösung von Chlorbarium hinzugesetzt, wobei jedoch so viel wie möglich ein Ueberschufs vermieden wurde. Der gefällte schwefelsaure Baryt wog 1,477 Gr., die 0,1996 Gr. Schwefel enthalten. Die gesammte in dem Nadelerz enthaltene Schwefelmenge beträgt also 0,4768 Grm.

Nachdem das zur Fällung der Schwefelsäure im Ueberschufs hinzugesetzte Chlorbaryum wieder durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt worden war, wurde die

Flüssigkeit mit einen hinreichenden Ueberschufs von kaustischem Kali längere Zeit gekocht, um das Bleioxyd, welches sich nicht gänzlich als schwefelsaures Bleioxyd niedergeschlagen hatte, vom Wismuthoxyd und Kupferoxyd zu trennen und aufzulösen. Das gefällte Wismuth- und Kupferoxyd wurde filtrirt, in Salpetersäure wieder aufgelöst und das Wismuthoxyd aus der sauren Auflösung vom Kupferoxyd durch kohlensaures Ammoniak getrennt. Das vollständig aus der Flüssigkeit sich abgesetzte Wismuthoxyd wurde filtrirt, der Niederschlag noch zu wiederholten Malen mit kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen, um noch die letzten Antheile Kupferoxyd auszuziehen, was indessen nicht ganz gelingen wollte, da der Niederschlag doch immer noch etwas grünlich aussah. Das Wismuthoxyd wog nach dem Glühen 1,455 Grm., die 1,3076 Grm. Wismuth enthalten. Aus der von Wismuthoxyd abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit wurde das Kupferoxyd durch Kochen mit kaustischem Kali gefällt, nachdem vorher durch gelindes Abdampfen das kohlensaure Ammoniak verjagt worden war; der erhaltene Niederschlag wog 0,3705 Grm. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, das einen geringen Niederschlag von Schwefelkupfer hervorbrachte, der geglüht 0,0115 Grm. Kupferoxyd gab. Beide Mengen von Kupferoxyd entsprechen hiernach 0,3049 Grm. Kupfer. In der alkalischen Flüssigkeit, die beim Fällen des Kupferoxyds und Wismuthoxyds durch Kochen mit einem Ueberschufs von kaustischem Kali erhalten wurde, setzte ich so lange Salpetersäure hinzu, bis sie nur noch schwach alkalisch reagirte, darauf wurde das in der Auflösung enthaltene Bleioxyd durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen. Das gefällte oxalsaure Bleioxyd gab geglüht 0,1003 Grm. Bleioxyd, die 0,0928 Blei enthalten. Die sämmtliche in dem Mineral enthaltene Menge Blei beträgt also 0,5421 Grm.

Zieht man die 0,0206 Gold, die nur als zufällig bei-

emengt zu betrachten sind, von der ganzen Menge des ntersuchten Erzes ab, so ergiebt sich nach dieser Anayse folgendes Resultat.

	Gramme.	Procente.
Schwefel	0,4768	17,06
Wismuth	1,3076	46,79
Blei	0,5421	19,38
Kupfer	0,3049	10,91
	2,6314	94,14.

Eine zweite Analyse auf gleiche Weise ausgeführt ıb nachstehendes Resultat:

	Gramme.	Procente.
Schwefel	0,5773	17,00
Wismuth	1,2370	36,43
Blei	0,6087	17,92
Kupfer	0,4174	12,29
	2,8404	83,64.

Nicht nur der grofse Verlust, sondern auch das so hr verschiedene relative Verhältnifs in den Bestandthein der beiden Analysen, bei welchen ganz derselbe ang der Untersuchung beobachtet worden war, liefsen rmuthen, dafs die angewandte Methode, Wismuth von lei zu trennen, nicht geeignet wäre, genaue Resultate geben. Ich wendete deshalb eine andere an, bei der h hoffen konnte bessere Resultate zu erhalten.

2,022 Grm. fein geriebenes Nickelerz wurden, in ner kleinen Kugel von Glas, woran zu beiden Seiten lasröhren angelöthet waren, einem fortwährenden Strom on trocknem Chlorgas ausgesetzt, während die Kugel äfsig, aber anhaltend erwärmt wurde. Chlorschwefel id Chlorwismuth destillirten über, und wurden in einer Flasche unter Wasser, das mit Salpetersäure vertzt war, aufgefangen.

Da eine starke Hitze sorgfältig vermieden werden

mufste, um nicht das Chlorblei mit überzutreiben, so wurden fast zwölf Stunden erfordert, bis alles Chlorwismuth überdestillirt war., Nachdem sich kein Chlorschwefel und Chlorwismuth von der Glaskugel aus mehr bildete, liefs man dieselbe erkalten, während noch Chlorgas darüber geleitet wurde. Die in der vorgelegten Flasche enthaltene Flüssigkeit wurde so lange erwärmt, bis alles freie Chlor verjagt war. Der nicht oxydirte Schwefel auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, wog 0,0158 Grm. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt. Der erhaltene Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde wog 2,204 Grm., die 0,3014 Grm. Schwefel enthalten; die ganze Schwefelmenge betrüge hiernach 0,3199 Gramme.

Durch die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit liefs ich einen Strom Schwefelwasserstoffgas durchstreichen. Das gefällte Schwefelwismuth wurde in Salpetersäure oxydirt, und das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak gefällt, der Niederschlag wog nach dem Glühen 0,7663 Grm. Die von Wismuthoxyd abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoffammoniak noch einen geringen Niederschlag von Schwefelwismuth, aus welchem auf die erwähnte Weise 0,0012 Grm. Wismuthoxyd erhalten wurden. Beide Wismuthoxydmengen (0,7675 Grm.) enthalten 0,6897 Grm. Wismuth.

Zu dem nicht überdestillirten Chlorblei und Chlorkupfer wurde etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt; das Chlorkupfer bestand aus Kupferchlorür und Kupferchlorid; ersteres verwandelte sich indessen, nach dem Zusatz der Säure und durch Erwärmen beim Zutritt der Luft, nach und nach in Chlorid, das vom Chlorblei durch Alkohol getrennt, auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol ausgesüfst wurde. Sein Gewicht betrug 0,984 Grm. Diese enthielten noch etwas eingemengten Quarz, sie wurden deshalb in vielem Wasser aufgelöst

nd vom Quarze filtrirt, der 0,03 wog. Die Menge des
hlorbleis beträgt also nur 0,954 Grm., die 0,719 Grm.
lei enthalten. Aus der von Chlorblei abfiltrirten spi-
tuösen Flüssigkeit wurde das Kupferchlorid, nachdem
er Alkohol abgedampft worden war, durch Kochen mit
austischem Kali gefällt. Es wog 0,294 Grm., die 0,235
rm. Kupfer entsprechen. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab
it Schwefelwasserstoffammoniak keinen Niederschlag.

Läfst man den Quarz als zufällig beigemengt fort,
giebt die Analyse folgendes Resultat:

Schwefel	0,3199	Grm. oder	16,05	Proc.
Wismuth	0,6897	- -	34,62	-
Blei	0,711	- -	35,69	-
Kupfer	0,235	- -	11,79	-
	1,9556		98,15.	

4,62 Th. Wismuth verbind. sich mit 7,85 Th. Schwefel zu $\overset{,}{\mathrm{B}}$
5,74 - - - - - 5,57 - - - $\overset{,}{\mathrm{Pb}}$
1,79 - Kupfer - - - 2,96 - - - $\overset{,}{\mathrm{Cu}}$

Diese Schwefelmengen machen zusammen 16,38 Pro-
nt aus, welche Zahl mit der gefundenen Schwefelmenge
hr gut übereinstimmt, und verhalten sich ziemlich ge-
u untereinander wie die Zahlen 3 : 2 : 1.

Eine zweite Analyse, auf dieselbe Weise ausgeführt,
b ein sehr ähnliches Resultat, nämlich:

Schwefel	0,1926	16,61	Schwefel
Wismuth	0,4225	36,45	8,26
Blei	0,4179	36,05	5,60
Kupfer	0,1228	10,59	2,69
	1,1558	99,70	16,55

Die Zusammensetzung des Nadelerzes mufs also, hier-
ch mit der Formel:

$$\overset{,}{\mathrm{Cu}}\overset{,}{\mathrm{Bi}} + 2\,\overset{,}{\mathrm{Pb}}\,\overset{,}{\mathrm{Bi}}$$

zeichnet werden.

Das Verhältniſs des Schwefelkupfers zum Schwefelblei im Nadelerz ist das nämliche wie im Bournonit, in welchem jene beiden Schwefelmetalle mit Schwefelantimon verbunden sind. Die Formeln, durch welche die Zusammensetzung von beiden Mineralien, vom Nadelerz und vom Bournonit, ausgedrückt werden können, würden die gröſste Aehnlichkeit mit einander haben, wenn, wie sonst das Schwefelwismuth ähnlich dem Schwefelantimon, durch $\overset{\prime\prime\prime}{B}$ bezeichnet würde. Diese Aehnlichkeit in der Zusammensetzung beider Mineralien hat mich auch bewogen, in der Formel für das Nadelerz das Schwefelwismuth für das elektronegative Schwefelmetall zu halten, obgleich es mir nicht bekannt ist, daſs Schwefelwismuth mit starken basischen Schwefelmetallen Schwefelsalze bilden kann, wogegen auch die vollkommene Unauflöslichkeit desselben in Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu sprechen scheint.

Trennung des Wismuthoxyds vom Bleioxyd.

Schon oben hatte ich bemerkt, daſs der groſse Verlust und verschiedene Gehalt an Wismuth und Blei in den beiden ersten Analysen wohl in der Trennungsmethode beider Metalle zu suchen sey. A. Stromeier führt zwar an [1]), daſs man Wismuthoxyd von Bleioxyd durch Kochen mit einem Ueberschuſs von kaustischem Kali vollständig trennen könne, doch wiederholte Versuche, die ich hierüber machte, wollten mir diese Trennung nicht gelingen lassen, und überzeugten mich, daſs Bleioxyd eben so wenig von Wismuthoxyd, wie Zinkoxyd von Kupferoxyd, durch Kali vollständig sich scheiden lasse.

Von den Versuchen, welche ich hierüber mit ganz reinem Material anstellte, will ich nur zwei anführen, die noch die besten Resultate gaben.

0,78 Grm. Blei und 0,6878 Grm. Wismuth wurden

1) Diese Annalen, Bd XXVI S. 553.

in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit kohlensaurem Natron der Sättigung nahe gebracht und mit einem bedeutenden Ueberschufs von kaustischem Kali zu wiederholten Malen gekocht. Der Niederschlag wog 0,9975 Grm.; 0,6878 Grm. Wismuth geben aber 0,76535 Grm. Wismuthoxyd, folglich enthielt der Niederschlag noch 0,2155 Grm. Bleioxyd, die nicht vom Kali aufgelöst worden waren. Bei einem zweiten Versuche wurden 0,7764 Grm. Blei und 0,8298 Grm. Wismuth genommen und dieselben auf dieselbe Weise behandelt, der Niederschlag wog 1,109 Grm.; 0,8298 Grm. Wismuth geben aber nur 0,92336 Wismuthoxyd, daher auch hier 0,18564 Grm. Bleioxyd nicht von Kali aufgelöst wurden. Aus diesen Versuchen ergiebt sich also, dafs die von A. Stromeier angeführte Methode, Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, für quantitative Versuche wohl nicht anwendbar sey.

LXXIX. *Ueber eine eigenthümliche Zwillingsbildung des weifsen Speifskobaltes; von* Carl Naumann.

Ich habe früher einmal in diesen Annalen (Bd. VII S. 337) auf die Zwillingskrystalle des stänglichen Kobaltkieses von der Grube Daniel bei Schneeberg aufmerksam gemacht, welche mir damals mit dem Charakter des Tesseralsystems unvereinbar zu seyn, und auf eine hexagonale Krystallreihe zu verweisen schienen. Später äufserte jedoch mein College Breithaupt, dafs ihm die Formen dieser sonderbaren Zwillinge dennoch dem Tesseralsysteme anzugehören schienen, und demgemäfs ist auch in der vollständigen Charakteristik des Mineralsystems, S. 250, das Mineral als eine »in hexagonalen Axen zu stänglichen Zwillingen zusammengehäufte« Varietät des weifsen Speifskobaltes aufgeführt worden.

Es freut mich, gegenwärtig diese Ansicht nicht nur bestätigen, sondern auch das einzige ihr noch entgegenstehende (aus der eigenthümlichen Zwillingsbildung entlehnte) Bedenken heben zu können, indem ich neulich durch die Güte meines Collegen Kersten sehr ausgezeichnete Krystalle und Krystallgruppen des fraglichen Minerals zur Untersuchung erhielt, welche sowohl die einzelnen Formen als auch die Zwillingsbildung in vollkommener Uebereinstimmung mit den Gesetzen des Tesseralsystems erkennen liefsen.

Der Form der einzelnen Individuen liegt die Combination $\infty O \infty . O . 2O2$ zu Grunde, welche in Fig. 5 Taf. IV nach einer trigonalen Zwischenaxe aufrecht gezeichnet ist; diese Form ist jedoch unsymmetrisch geworden:

1) durch das gänzliche Verschwinden der an dem obersten und untersten Hexaëdereck auftretenden Fläche;
2) durch die säulenartige Verlängerung des Krystalls nach der, die aufrechte Stellung bestimmenden trigonalen Zwischenaxe;
3) durch die, mit dieser Verlängerung verbundene Verzerrung der terminalen Flächen; und
4) durch die Vergröfserung der drei abwechselnden von den noch rückständigen Flächen des Ikositetraëders $2O2$, wodurch das eine hexagonale Prisma in zwei trigonale Prismen zerfällt wird.

Das Resultat dieser unsymmetrischen Ausbildung ist, unter Hinzufügung der zuweilen vorkommenden sechs verticalen Flächen des Rhomben-Dodekaëders, in Fig. 6 Taf. IV abgebildet, und stellt die pseudorhomboëdrische Combination: $R . \infty R . \infty P2 . -2R$ vor, wenn das Hexaëder $= R$ gesetzt wird.

Was nun aber die in der Horizontalprojection Fig. 7 dargestellte Zwillingsbildung betrifft, so ist einleuchtend, dafs selbige nur durch eine solche Fläche erklärt werden könne, welche, bei der gewählten aufrechten Stellung des

Krystalls, vertical oder die Fläche eines Prismas seyn würde. Dieser Bedingung entsprechen in Bezug auf das tesserale Axensystem gewisse Flächen von dem Verhältnisse der Parameter:

$$1 : \frac{m}{m-1} : m$$

oder gewisse Flächen der pyramidentragenden Rhomben-Dodekaëder, indem sich, bei einer aufrechten Stellung nach einer trigonalen Zwischenaxe, 12 Flächen eines jeden, unter der Zeichenform $m\,O\,\frac{m}{m-1}$ begriffenen Hexakisoctaëders als ein dihexagonales Prisma von der Zeichenform $\infty P \frac{2m-1}{m+1}$ darstellen (vergl. mein Lehrbuch der Krystallographie, Bd. II S. 152).

Das in der Natur am häufigsten ausgebildete Hexakisoctaëder der Art ist $3\,O\frac{3}{2}$, und das ihm entsprechende dihexagonale Prisma $\infty P\frac{5}{4}$. Um die Voraussetzung zu prüfen, dafs eine Fläche dieser Gestalt zur Erklärung des Zwillings geeignet sey, bedürfen wir eines Beobachtungselementes; eine approximative Messung gab den Neigungswinkel zweier schmäleren prismatischen Flächen $m : m'$ $= 142°$, was sehr wohl mit jener Voraussetzung übereinstimmt, indem ihr zufolge dieser Winkel $= 141°\,48'\,12''$ seyn würde.

Wir hätten also in der That das Zwillingsgesetz:

Zwillingsaxe die Normale einer Fläche von $3\,O\frac{3}{2}$

und würden diese Zwillinge als vollkommene Durchkreuzungszwillinge beschreiben müssen, in welchen beide Individuen nach der gemeinschaftlichen trigonalen Zwillingsaxe säulenförmig verlängert und nach den Symmetriegesetzen des rhomboëdrischen Systems defigurirt sind.

Will man übrigens nur eine repräsentative Beschreibung geben, ohne auf das krystallonomische Gesetz für die Stellung beider Individuen zu reflectiren, so würde man etwa die *Formel* brauchen: beide Individuen haben

eine trigonale Zwischenaxe gemein, und das eine ist gegen das andere um 38° 12' 48" verdreht.

Bisweilen kommen Krystallgruppen vor, welche von den säulenförmigen Individuen dieser Zwillinge gebildet werden; eine der trigonalen Zwischenaxen bildet die Gruppirungsaxe des ganzen Systems, welches eine dreiflüglicbe spitze Pyramide darstellt. Jeder Flügel ist aus säulenförmigen Individuen von der in Fig. 6 Taf. IV abgebildeten Form zusammengesetzt, die, gewöhnlich von unten nach oben an Länge zunehmend, parallel über einander liegen, so dafs sämmtliche Individuen des ganzen Systems einander parallel, und nur nach verschiedenen trigonalen Zwischenaxen säulenförmig verlängert sind. Diese baumförmigen Krystallgruppen lassen übrigens nicht nur in der *Gruppirung*, sondern zum Theil selbst in der *Form* der Individuen sehr bestimmt den tesseralen Charakter erkennen, indem sie nach oben häufig gleichsam in einen Straufs von kleinen deutlichen Hexaëdern aufgelockert sind, an welchen die in den säulenförmigen Krystallen etwas langgezogenen Octaëderflächen sehr bestimmt als gleichseitige Dreiecke erscheinen.

LXXX. *Ueber die Krystallform des Jods; von R. Marchand.*

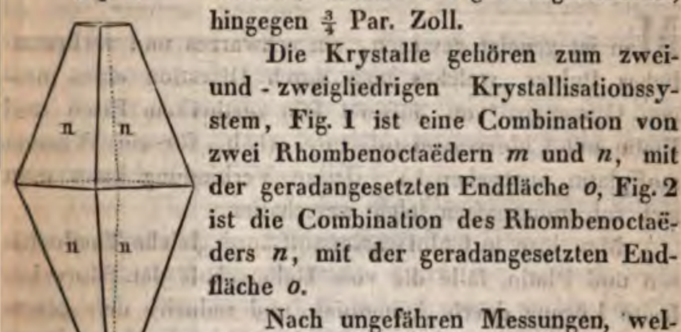
Es ist eine bekannte Thatsache, dafs Jodwasserstoffsäure, längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, Jod krystallinisch absetzt. Ich erhielt auf diese Weise aus Jodwasserstoffsäure, welche ungefähr anderthalb Jahre in einer Flasche gestanden hatte, die mit einem Glasstöpsel ziemlich gut verschlossen, und nur selten geöffnet worden war, Krystalle von aufserordentlicher Gröfse. Einer derselben nämlich, welcher in Fig. 1 dargestellt ist,

Fig. 1.



mafs in seiner gröfsten Dimension ungefähr $\frac{1}{3}$ Par. Zoll, ein anderer, welcher in Fig. 2 abgebildet ist, hingegen $\frac{3}{4}$ Par. Zoll.

Fig. 2.



Die Krystalle gehören zum zwei- und - zweigliedrigen Krystallisationssystem, Fig. 1 ist eine Combination von zwei Rhombenoctaëdern *m* und *n*, mit der geradangesetzten Endfläche *o*, Fig. 2 ist die Combination des Rhombenoctaëders *n*, mit der geradangesetzten Endfläche *o*.

Nach ungefähren Messungen, welche an beiden der Mattigkeit der Krystalle wegen, nicht mit dem Reflectionsgoniometer, sondern nur mit dem Handgoniometer angestellt werden konnten, ist der stumpfe Winkel, den zwei Lateralkanten von *m* mit einander machen $=129°$.

Den zwei Lateralkanten von *n* mit einander bilden, $=92°$.

Der Winkel in der Lateralkante von $m=120°$.

Der Winkel in der Lateralkante von $n=156°$.

Setzt man $m=(a:b:c)$, so folgt aus diesen Winkeln ziemlich genau für *n* der Ausdruck:

$$n=(a:\tfrac{1}{2}b:2c).$$

LXXXI. *Untersuchung einer für aus Wasserstoff und Platin zusammengesetzt gehaltenen Substanz; von Hrn. Boussingault.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. LIII p.* 441.)

Man ist geneigt gewesen, ein schwarzes und verbrennliches Pulver, welches man durch Digestion eines innigen Gemenges von äufserst fein zertheiltem Eisen und Platin mit Chlorwasserstoffsäure erhält, für ein Wasserstoffplatin anzusehen [1]). Diese Verbindung kann man sich folgendermafsen leicht verschaffen.

Man löse in Chlorwasserstoffsäure gleiche Theile Eisen und Platin, fälle die vom Ueberschufs der Säure befreite Lösung durch Ammoniak und reducire den gewaschenen und getrockneten Niederschlag durch trocknes Wasserstoffgas in einer bis zum anfangenden Rothglühen erhitzten Röhre. Es entwickeln sich chlorwasserstoffsaures Ammoniak, Chlorwasserstoffsäure und Wasserdampf. Man fährt fort, das Gas überstreichen zu lassen bis zum gänzlichen Erkalten des Apparats. In der Röhre findet man nun ein aufserordentlich pyrophorisches Gemenge von Platin und Eisen. Es gehört sogar einige Gewandtheit dazu, das Gemenge in Chlorwasserstoffsäure zu bringen, ohne dafs eine Entzündung stattfindet. Die Säure löst das Eisen unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas, und es bleibt ein schwarzes, sehr schweres Pulver zurück, welches man nur mit vielem Wasser auszuwaschen braucht. Diefs ist die Substanz, mit welcher ich die nachstehenden Versuche angestellt habe.

Dieses schwarze Pulver, in einem offenen Gefäfse erhitzt, entflammt sich noch weit unter der Rothglühhitze; zuweilen findet auch dabei ein Funkensprühen statt, und

1) Berzelius, *Traité du chimie*, T. *III* p. 64.

die Substanz wird in Funken weit weggeschleudert. Zuweilen geschieht die Verbrennung langsam, unter Aussendung eines rothen schwachen Lichts, stufenweise fortschreitend, nach Art wie Feuerschwamm. Bewerkstelligt man die Verbrennung in einem geschlossenen Gefäſse, so gewahrt man an den Wänden desselben etwas Feuchtigkeit. Dieser Umstand veranlaſste, daſs man Wasserstoff in der Substanz annahm. Allein es scheint mir auſser Zweifel zu seyn, daſs dieses Wasser hygroskopisch in dem schwarzen Pulver vorhanden war.

Ferner fand ich, daſs dieses Pulver bei der Verbrennung merklich an Gewicht zunimmt. 0,311 Grm. wogen nach dem Glühen 0,314.

Diese Thatsache machte die Gegenwart des Eisens sehr wahrscheinlich. Ein merkwürdiger Umstand ist: daſs diese Substanz ihr Aussehen durch das Glühen nicht verändert. Der einzige Unterschied gegen vorhin besteht darin, nicht mehr entzündlich zu seyn. 0,311 Grm. des schwarzen Pulvers lieſsen bei Behandlung mit siedender Salpetersäure 0,249 Grm. sehr zertheilten Platins zurück. Die Säure enthielt nur Eisenoxyd. Diesem Versuche zufolge würde sich die Menge des in dem Pulver enthaltenen Eisens auf ein Fünftel erheben. Es ist also wahrscheinlich, daſs die Entzündung von der Verbrennung des mit dem Platin verbundenen Eisens herrührt.

Nichts desto weniger hielt ich es für nöthig, die Abwesenheit des Wasserstoffs in dieser Verbindung darzuthun. 2,687 Grm. schwarzen, sehr entzündlichen Pulvers wurden mit frisch geglühtem Kupferoxyd innig vermischt, und das Gemenge in ein Glasrohr gebracht, an welches ein anderes kleines Rohr mit Chlorcalcium angelegt war. Mit einem Wort, der Apparat war wie zu einer organischen Analyse vorgerichtet. Nach der Operation fand sich, daſs das Chlorcalcium um 0,032 zugenommen hatte. Diese Wassermenge entspricht 0,0035 Wasserstoff. Man kann es also als ausgemacht betrachten, daſs die Verbin-

dung, welche uns beschäftigt, nicht über ein Tausendstel Wasserstoff enthält. Das Wahrscheinlichste ist, dafs sie keine Spur davon enthält, und es ist fast gewifs, dafs das erhaltene Wasser sich von der Unmöglichkeit einer vollkommenen Austrocknung der angewandten Substanzen herschreibt.

Diese Versuche sind, wie mir scheint, genügend, um festzustellen, dafs die Substanz, welche man als ein Hydrür bezeichnet hat, blofs eine Legirung von Eisen und Platin ist [1]).

Descostils erhielt, als er eine Legirung von Zink und Platin mit verdünnter Schwefelsäure behandelte, ein schwarzes Pulver, welches sich unterhalb der Rothglühhitze mit einer Art Verpuffung entzündete. Dieser Chemiker hielt dieses Pulver für ungemein zertheiltes Platin. Ich habe nach dem von Descostils angegebenen Verfahren jenes brennbare Pulver erhalten; ich habe aber gefunden, dafs es keineswegs reines Platin ist, sondern bis zu 0,31 Zink enthält. Die pyrophorische Eigenschaft dieses Pulvers rührt sicherlich von der Verbrennung einer gewissen Menge Zink her. Nach der Verbrennung findet sich sein Gewicht um etwa 0,03 vermehrt. Bei der Behandlung einer Legirung von Platin und Kalium mit Wasser erhielt Humphry Davy schwarze Flitterchen, welche er für Platinhydrür ansah. Ich habe mir vorgenommen, die Zusammensetzung dieser Substanz künftig zu bestimmen.

1) Mehre ähnliche Pyrophore (unter andern einen mit *Platin*), worin *Kohle* das Entzündliche zu seyn scheint, sind bekanntlich von Wöhler (Annal. Bd. XIII S. 303) aufgefunden worden.
P.

834. ANNALEN №. 35.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

LXXXII. *Bemerkungen über den Regen;* *von H. W. Dove.*

Bei der Isothermenfrage ist oft, nachdem Dalton zu-
rst es gethan, auf den Einflufs des Regens auf die Tem-
eratur als möglichen Erklärungsgrund hingewiesen. Man
)llte daher vermuthen, dafs dieser Einflufs bereits be-
immt sey, in welchem Sinne er wirke und wie mäch-
g. Diefs ist aber keinesweges der Fall. Von den in
ese Erscheinungen eintretenden Bedingungen sind kaum
nige isolirt untersucht, ihr Zusammenwirken aber noch
ır nicht.

Abgesehen von den am Boden durch Ausstrahlungs-
älte entstehenden Niederschlägen, welche von Wells
it so vielem Scharfsinn erläutert worden sind, und den
egen an Gebirgen, welche nach der Richtung des Ge-
irgszuges gegen die vorherrschende Luftströmung sich
odificiren, also keiner allgemeineren Untersuchung un-
rworfen werden können, haben wir vorzugsweise die
iederschläge des Courant ascendant und die zu betrach-
n, welche aus dem gegenseitigen Verdrängen verschie-
en erwärmter Winde entstehen. Die dabei zu berück-
chtigenden Temperaturverhältnisse können in zwei Klas-
n getheilt werden:

1) In die den Niederschlag bedingenden.
2) In die durch denselben hervorgerufenen.

Zu den ersten gehören bei den Niederschlägen des
Courant ascendant: die Temperaturänderungen, welche
adurch entstehen, dafs aufsteigende Luft sich ausdehnt,
lso ihre Wärmecapacität vergröfsert, herabsinkende hin-
egen, indem sie sich verdichtet, Wärme frei macht; bei
en durch gegenseitiges Verdrängen der Winde erzeug-

ten Regen hingegen sind es die Temperaturunterschiede der sich vermischenden, welche in Betracht kommen. Die durch den Niederschlag als solchen hervorgerufenen Wärmeänderungen sind aber: die bei dem Uebergang des Wasserdampfes in die Form des Flüssigen freiwerdende Wärme, andererseits die im nachherigen Verdampfungsprocefs am Boden erzeugte Kälte. Sie sind allen Niederschlägen gemein. Da wir aber die, welche bei der Bildung wirkten, kaum durch directe Beobachtungen, am wenigsten aber in einem Beobachtungsjournale unter einander zu unterscheiden vermögen, so werden wir uns darauf beschränken müssen, zu bestimmen, welche von jenen beiden Arten des Niederschlags an dem Beobachtungsorte, dessen Verhältnisse wir feststellen wollen, die überwiegende sey.

Es ist ein wesentliches Verdienst von Saussure, dafs er die Bedeutung des Courant ascendant hervorgehoben hat, und wer möchte seinen Einflufs verkennen: Mittags in der häufigeren Trübung und der gröfseren Anzahl Gewitter, Abends, wenn die in erwärmter Luft herabsinkenden Wolken sich auflösen, nach Sonnenaufgang, wenn die Morgennebel sich erheben. Doch wird man zugeben müssen, dafs, um ihn hervortreten zu lassen, eine ruhige Atmosphäre erfordert werde. Diese finden wir:

1) unter den Tropen, da wo die Passate einander begegnen. Die tropischen Regen sind daher gröfstentheils Courant-ascendant-Niederschläge, wie Hr. v. Humboldt in seiner Abhandlung über den Einflufs der Abweichung der Sonne auf den Anfang der Aequatorialregen gezeigt hat;
2) in den Gegenden, wo Moussons wehen zur Zeit der Wendemonate, wo daher dann an der Küste regelmäfsige Land- und Seewinde mit Mittagsgewittern eintreten, welche Capper (*Observations on the Winds and Monsoons, p.* 42) am ausführlichsten beschrieben hat;
3) in der gemäfsigten Zone vorzugsweise in Thälern,

wo hohe Bergwände den aufsteigenden Luftstrom gegen Seitenströme schützen. Hierher gehören besonders Volta's Beobachtungen über die am Lago Maggiore und Comer-See periodisch Mittags hervortretenden Gewitter (*Giorn. di fisica*, 10 *p.* 17);

4) in den Ebenen derselben Zone, wenn im Sommer durch gleiche Temperaturvertheilung um den Beobachtungsort kein Grund zu einer vorherrschenden Luftströmung vorhanden ist. Ich rechne dazu die Gewitter, welche bei heftigem Niederschlag die Luft nicht abkühlen, und bei welchen das Barometer weder continuirlich steigt noch continuirlich fällt;

5) in der Winternacht der Polarländer. Aber hier fehlt die erregende Ursache des Courant ascendant.

Wenn wir in der heifsen Zone die Niederschläge des aufsteigenden Luftstroms als vorherrschendes Phänomen betrachten, in der gemäfsigten Zone hingegen als untergeordnetes, so sind wir doch weit entfernt zu behaupten, dafs die eine Entstehungsart dort allein vorwalte, hier ganz fehle und umgekehrt. Nach der Beschreibung der heftigen Gewitterstürme tropischer Gegenden kann man wohl nicht zweifeln, dafs mehrere derselben durch Eindringen eines entgegenwehenden Windes in die allgemeine Strömung des Passates entstehen, und nicht Niederschläge des Courant ascendant sind. Wenn ich bei der Classification der Hydrometeore (diese Ann. Bd. XIII

1) Ich habe in einer früheren Abhandlung über Hydrometeore die Ansicht ausgesprochen, dafs auf der Westseite der Windrose die Wolkenbildung allmälig immer höher in der Atmosphäre hinaufrücke, auf der Ostseite hingegen herabkomme. Ich vermuthete daher, dafs die Niederschläge der Westseite eher positiv, als die der Ostseite seyn würden. Die Untersuchungen des Hrn. Prof. Schübler »über die Verschiedenheit der Elektricität atmosphärischer Niederschläge je nach den verschiedenen Windrichtungen« lassen diefs aber nicht deutlich durchblicken. Die Frage ist allgemein die: sind Niederschläge mit steigendem Barometer eher positiv, als Niederschläge mit fallendem Barometer?

S. 309) die meisten jener heftigen Tornados den Niederschlägen durch Veränderung der Windesrichtung beizählte, so kann diese Bemerkung vielleicht einseitig dadurch entstanden seyn, dafs die von mir in Reisebeschreibungen gefundenen Beispiele gerade dieser Vorstellung entsprechen. Etwas Aehnliches mufs aber auch Herschel begegnet seyn, in dessen *Astronomie, p.* **132**, sich folgende Stelle findet: *It seems worth enquiry, whether hurricanes in tropical climates may not arise from portions of the upper currents prematurely diverted down wards before their relative velocity has been sufficiently reduced by friction on, and gradual mixing with the lower strata; and so dashing upon the earth with that tremendous velocity, which gives them their destructive character, and of which hardly any rational account has yet been given. Their course, generally speaking, is in opposition to the regular trade wind, as it ought to be, in conformity with this idea. But it by no means follows, that this must always be the case. In general, a rapid transfer, either way, in latitude, of any mass of air which local or temporary causes might carry above the immediate reach of the friction of the earths surface, would give a fearful exaggeration to its velocity. Wherever such a mass should strike the earth, a hurricane might arise; and should two such masses encounter in mid-air, a tornado of any degree of intensity on record might easily result from their combination.* Dafs aber auch die Ty-Foongs der Chinesischen See wie die West-India-Hurricanes gegen die herrschende Windesrichtung wehen, und daher, wo sie eindringen, zwei einander entgegengesetzte Wirbel erzeugen, geht daraus hervor, dafs sie vom Juli bis September gegen den SW.-Mousson auftreten, wobei an der Küste die Drehung NW. N. O. SO. ist. 2 bis 3 Grad von ihr entfernt gerade entgegengesetzt, N. NW. W. SW. S., wie Horsburgh ausdrücklich erwähnt. Sie werden daher eben so wenig, wie der Sturm,

welcher »der ausbrechende Mousson« genannt wird, zu Courant-ascendant-Erscheinungen gezählt werden dürfen, besonders da sie mit Fallen des Barometers verbunden sind. Wie könnte überhaupt, wenn diese allein vorwalteten, das Verhältnifs zwischen gleichzeitigen thermischen und barometrischen Veränderungen innerhalb der Tropen dasselbe seyn, als aufser denselben, eine Thatsache, die doch aus den Untersuchungen des Hrn. Kämtz hervorzugehen scheint.

Diese Bemerkungen sind nicht deswegen ausgesprochen, um die nachfolgenden Untersuchungen über die Temperaturverhältnisse der Regen unserer Breiten dadurch zu bevorworten, dafs in den tropischen Gegenden vielleicht mitunter ähnliches vorkomme. Man hat die Nacht den Winter der Tropen genannt, und damit sehr passend bezeichnet, dafs die tägliche Periode die in den dortigen Witterungsverhältnissen sich am meisten ausprägende Bedingung sey. Ich sehe aber nicht ein, warum, wenn andere Phänomene bei uns hervortreten, wir sie deswegen vernachlässigen sollen, weil sie unter den Tropen nicht ihre Analogie haben. Und doch geschieht diefs. Ist die barometrische Windrose für einen Ort unserer Breite nicht eine viel wichtigere Bestimmung, als die fast verschwindende tägliche Schwankung des Barometers. Hält es aber nicht jeder Beobachter für seine nächste, ja man kann sagen für seine einzige Pflicht, nachzuweisen, dafs auch sein Barometer Nachmittags 4 Uhr etwas tiefer stehe, als Morgens 10 Uhr, da es doch viel natürlicher wäre, sich um die mächtigen, von der Windesrichtung abhängigen Schwankungen zu bekümmern. Sollte die Meteorologie wirklich dabei gewinnen, dafs man die gröfseren Veränderungen des Barometers als »unregelmäfsig« unberücksichtigt läfst, um sich an der Einförmigkeit der »regelmäfsigen« allein zu erfreuen. Hat es die Optik etwa gefördert, dafs man die Doppelbrechung im Kalkspath lange Zeit als eine Brechung »aufser der Ordnung« vernach-

lässigte, oder verdankt sie nicht eben der Aufnahme dieses Gebietes in das Feld ihrer Betrachtung ihre wesentlichsten Fortschritte?

Man hat lange genug das Uebereinstimmende in den meteorologischen Erscheinungen der gemäſsigten und heiſsen Zone aufgesucht, sollte es nicht einmal rathsam seyn, das Unterscheidende beider geltend zu machen?

Der Beweis, daſs die meisten der bei uns beobachteten Niederschläge der Vermischung der Winde als erzeugende Ursache zuzurechnen seyen, kann dadurch gegeben werden, daſs man zeigt, daſs die während des Regens beobachteten Veränderungen des Druckes und der Wärme, wenn man sie nach den dabei beobachteten Windesrichtungen unterscheidet, analoge Resultate geben, als die Veränderungen überhaupt. Das Gesetz der letzteren ist aber *das Gesetz der Drehung*, in Folge dessen auf der Westseite das Barometer steigt und das Thermometer fällt, auf der Ostseite das Barometer fällt und das Thermometer steigt [1]).

Näher aber habe ich dann die Hauptursache der Niederschläge auf das gegenseitige Verdrängen der zwei in unseren Breiten stets mit einander kämpfenden Ströme (Howard nennt sehr bezeichnend den NO.- und SW.-

1) Saussure, *Essai sur l'hygrometrie, IV p. 4*, sagt: *Il me paroît vraisemblable que les physiciens découvriront quelque nouvelle cause des variations du barometre: au moins, est il certain que celles que nous connoissons sont insuffisantes pour expliquer tous les phénomenes. Pourquoi, par exemple, les vents d'Est, quoique froids et secs, font-ils ordinairement baisser le barometre en Angleterre et en Hollande suivant les observations de* Mrs. Horsley *et* van Swinden; *tandisque les vents d'Ouest, qui sont humides et tempérés le font communement monter? C'est ce dont aucune hypothese à moi connue ne peut donner une raison satisfaisante.* Daſs diese *nouvelle cause* das Gesetz der Drehung sey, leuchtet ein.

Wind *the very monsoons of our country*) zurückgeführt, und zugleich angenommen, dafs der kältere Wind, indem er den vorher herrschenden südlichen Wind verdrängt, im Mittel zuerst unten einfällt und später erst oben herrschend wird, der südliche Strom hingegen zuerst in der oberen Atmosphäre eintritt und allmälig immer tiefer herabkommt. Diese Erscheinung hatte ich nämlich in Königsberg durch Vergleichung des oberen Wolkenzuges mit der unten beobachteten Windesrichtung und der gleichzeitigen Barometerveränderung so oft wahrgenommen, dafs ich sie (diese Annal. Bd. XIII S. 315) als im Mittel gültig aussprechen zu dürfen glaubte. Da aber eine solche Behauptung nicht einer näheren Prüfung durch Rechnung unterworfen werden kann, da sie also vornehmlich auf die Versicherung der Beobachter sich gründen mufs, so kann nur die Uebereinstimmung unter denselben für ihre Wahrscheinlichkeit sprechen.

Wer möchte aber, wo es auf directe Beobachtung der Himmelsansicht ankommt, zuverlässiger seyn als Howard. In seinem *Climate of London*, *I p.* 127, heifst es: *When after a suffocating heat with moisture and the gradual accumulation of Thunder clouds followed by discharges of Electricity, I observe a kind of Icicles falling from the clouds, then large hail, and finally rain: when after this I perceive a cold Westerly or Northerly wind prevail, I have a right to infer, that the latter (aided by the electric energies), has been acting, as a cold body in mass, in a sudden and decided manner on the warm air, in which I was placed before the storm. Again, when after a cold dry Nord-Est wind I behold the sky clouded and feel the first drops of rain warm to the sense; and after a copious shower perceive the air below changed to a comparative warmth and softness, I may with equal reason conclude, that the southerly wind has displaced the Northerly; ma-*

nifesting itself first in the higher atmosphere, and losing some of its water by refrigeration in the course of the change.

Es ist aufserdem klar, dafs der Niederschlag desto eher bedingt werden wird, je mehr sich die Temperatur des nachfolgenden Windes von der des vorhergehenden unterscheidet, je kälter also der zunächst in geringer Mächtigkeit auf der Westseite unten einfallende nördliche Wind ist, und je heifser der auf der Ostseite oben eintretende südliche. Daraus wird folgen, dafs, abgesehen von den sonst eintretenden Temperaturänderungen,

1) *die Temperatur eines Regenwindes der Westseite niedriger, die Temperatur eines Regenwindes der Ostseite höher als die mittlere Temperatur des Windes seyn wird.*

Wenn aber eine Vermischung als solche stattfinden mufs, um den Niederschlag zu erzeugen, so wird aufserdem die Geschwindigkeit zu berücksichtigen seyn, mit welcher ein Wind den andern verdrängt, indem nämlich eine grofse Geschwindigkeit nothwendig fördernd wirken mufs. Eine Folge davon ist:

2) dafs während des Niederschlags das Barometer auf der Westseite stärker steigen, auf der Ostseite stärker fallen wird, als im Mittel, abgesehen von den auf der Ostseite häufiger als auf der Westseite eintretenden Niederschlägen im Sinne S. O. N.

3) dafs der barometrische Werth eines Regenwindes überhaupt niedriger ist, als der mittlere des Windes.

Es ist eine durch alle meine bisherigen Untersuchungen bestätigte Erfahrung, dafs eine meteorologische Thatsache sich viel klarer in den mittleren Veränderungen als in den Mitteln selbst ausspricht. Während der zweite Satz daher sehr deutlich aus der Berechnung zehnjähriger Pariser Beobachtungen folgte, zeigten doch die thermischen Werthe der Regenwinde in der (diese Ann. Bd. IX S. 572) mitgetheilten Tafel, besonders weil die Himmels-

ansicht nur Mittags angegeben war, solche Unregelmäſsigkeiten, daſs sie wenig Vertrauen einflöſsen konnten. Es ist aber klar, daſs, so wie die barometrische Windrose erst dadurch, daſs ihr die ihr entsprechende thermische an die Seite gestellt wird, ihre wahre Bedeutung erhält, eben so der dritte Satz, einer Ergänzung durch Berechnung einer thermischen Regenwindrose bedarf.

Die, welche ich hier mittheile, habe ich aus 24jährigen Beobachtungen zu London (1807 bis 1830) berechnet. Ihre überraschende Regelmäſsigeit beweist, daſs diese Anzahl genügt. Um aber beurtheilen zu können, in wiefern die thermische Vertheilung der Wärme in der Windrose sich an die mittlere thermische Vertheilung in derselben anschlieſst, habe ich natürlich für denselben Zeitraum die thermische Windrose berechnen müssen. Die Beobachtungen sind von Howard angestellt, und in der im Jahr 1833 erschienenen zweiten Ausgabe seines *Climate of London* bekannt gemacht. Die Windesrichtung ist die herrschende des Tages, die tägliche thermische Veränderung dadurch eliminirt, daſs die Mittel aus den Extremen des Thermometrographen bestimmt wurden, die Fahrenheit'schen Grade in Centesimalgrade verwandelt. In dem Beobachtungsjournal ist die Quantität des Niederschlags im Regenwasser nicht an allen Tagen bestimmt, wo derselbe erfolgte; aus der näheren Ansicht des Beobachtungsjournales geht aber hervor, daſs diese Bestimmung vorzugsweise an den Tagen geschah, an welchen der Niederschlag bedeutender war. Da die Temperatur dieser Tage das Eigenthümliche der Regentage vielleicht noch genauer darstellt, als das allgemeine Mittel der Regentage, so habe ich sie noch besonders berechnet. Ich nenne sie *stärkere Regen*.

Anzahl der Winde.

	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.	Veränd.	Windst.
Jan.	142	84	148	64	79	69	61	37	49	10
Febr.	167	86	127	28	68	51	56	42	34	13
März.	156	68	158	14	138	70	49	21	40	3
April	131	56	144	52	114	73	69	24	40	2
Mai	145	47	108	35	140	94	72	29	51	11
Juni	141	57	181	51	115	40	51	22	49	9
Juli	182	94	186	54	61	39	43	35	46	—
Aug.	186	97	215	38	75	39	40	27	18	6
Sept.	161	75	127	46	100	60	71	37	30	9
Oct.	171	80	138	37	80	55	89	46	32	8
Nov.	181	94	145	49	79	44	53	37	24	10
Dec.	202	94	139	39	85	55	68	19	28	13
Wint.	511	264	414	131	232	175	185	98	111	36
Frühl.	432	171	410	124	392	237	190	74	131	16
Somm	509	248	582	143	251	118	134	84	113	15
Hrbst.	513	249	410	132	259	159	213	120	86	27
Jahr	1965	932	1816	530	1134	689	722	376	441	94

Anzahl der Regenwinde.

	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.	Veränd.
Januar	90	38	51	24	28	31	35	24	23
Febr.	127	43	63	13	28	18	32	27	18
März	112	40	63	14	32	16	20	15	22
April	83	30	73	21	43	32	29	15	29
Mai	102	28	52	16	45	26	29	20	30
Juni	88	23	77	12	30	14	18	15	23
Juli	113	46	75	12	18	13	14	22	25
August	120	50	98	12	25	10	17	15	10
Sept.	110	38	48	20	23	12	30	25	17
Oct.	116	40	44	11	34	21	51	33	17
Nov.	118	47	53	17	40	15	28	27	14
Dec.	142	53	57	19	33	22	34	18	19
Winter	359	134	171	56	89	71	101	69	60
Frühl.	297	98	188	51	120	74	78	50	81
Somm.	321	119	250	36	73	37	49	52	58
Herbst	344	125	145	48	97	48	109	85	48
Jahr	1321	476	754	191	379	230	337	256	247

Anzahl stärkerer Regen.

	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.
ı.	65	27	20	7	6	12	19	18
br.	80	31	40	4	6	12	18	20
irz	82	22	40	8	18	14	15	10
ril	67	21	43	10	32	27	15	14
ıi	75	20	28	9	28	18	24	16
ni	69	15	52	9	19	5	12	11
li	77	36	45	7	10	8	10	17
ıg.	89	30	68	6	15	6	12	12
pt.	86	29	36	9	15	8	19	19
:t.	91	28	33	7	24	14	38	28
›v.	93	33	31	11	25	11	22	24
:c.	108	34	30	7	15	13	27	16
'int.	253	92	70	18	27	37	64	54
'ühl.	224	63	111	27	78	59	54	40
ımm.	235	81	165	22	44	19	34	40
:rbst	270	90	100	27	64	33	79	71
hr	982	326	446	94	213	148	231	205

Thermische Windrose.

	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.
Januar	4,361	2,649	0,746	0,221	— 0,928	— 0,222	1,995	4,662
Februar	5,945	5,194	3,384	0,049	0,351	2,418	3,418	6,157
März	7,808	7,206	5,555	2,515	3,207	4,655	6,021	6,323
April	9,468	9,861	8,094	5,887	7,363	9,593	9,96	10,972
Mai	13,317	13,084	11,98	12,231	11,131	13,243	13,924	14,205
Juni	15,442	25,736	14,73	14,57	14,563	16,91	17,261	16,553
Juli	17,633	17,577	16,677	16,039	16,464	18,333	19,366	18,548
August	17,086	16,406	15,73	16,25	16,278	18,184	18,305	16,297
September	14,745	14,004	12,583	12,258	13,992	14,375	15,172	15,923
October	11,514	9,823	8,559	6,884	8,444	10,702	11,394	12,566
November	7,637	6,203	3,929	4,218	5,077	5,196	6,792	7,598
December	5,356	5,047	2,626	0,719	0,898	2,147	4,158	6,418
Frühling	5,221	4,297	2,252	0,329	0,107	1,448	3,190	5,746
Sommer	10,198	10,050	8,543	6,878	7,234	9,164	9,683	10,5
Herbst	16,720	16,573	16,712	15,619	15,768	17,809	18,311	17,133
Winter	11,298	10,01	9,357	7,787	9,171	10,091	11,119	12,029
Jahr	10,859	10,233	8,716	7,653	8,07	9,629	10,576	11,352

Temperatur während des Regens.

	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.
Januar	4,759	4,466	0,714	— 0,683	— 1,201	0,197	3,04	5,301
Februar	5,971	5,071	3,924	1,218	0,199	4,661	5,469	6,676
März	7,902	6,736	5,102	3,711	3,038	3,75	6,986	6,481
April	9,548	9.499	7,793	4,206	7,332	9,375	11,264	11,093
Mai	13,113	11,528	11,309	11,458	11,247	13,077	14,358	13,264
Juni	14,691	15,652	13,871	12,871	13,602	15,873	16,913	16,185
Juli	17,456	16,311	15,896	15,069	16,049	18,803	19,543	17,272
August	17,012	16,006	15,34	16,389	16,833	17,417	17,353	16,092
September	14,48	13,808	12,199	12,611	14,758	14,329	15,185	14,633
October	11,063	9,861	8,132	7,273	8,047	11,19	11,834	11,406
November	7,919	6,601	4,974	4,232	5,799	6,593	7,54	7,613
December	5,888	6,294	3,826	1,959	2,046	3,169	5,033	6,527
Frühling	5,539	5,277	2,821	0,831	0,348	2,676	4,514	6,168
Sommer	10,188	9,254	8,068	6,458	7,206	8,734	10,869	10,279
Herbst	16,386	15,989	15,036	14,776	15,495	17,364	17.936	16,516
Winter	11,154	10,09	8,435	8,039	9,535	10,704	11.519	11,217
Jahr	10,817	10,153	8,59	7,526	8,146	9,869	11,226	11,045

Temperatur während stärkerer Regen.

	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.
Januar	4,735	4,692	2,833	0,912	1,666	2,639	4,81	5,077
Februar	6,011	5,465	4,91	2,778	1,759	5,186	5,555	6,264
März	7,649	6,717	5,507	4,479	3,457	4,206	6,518	6,25
April	9,503	9,127	8,282	5,25	7,665	9,012	11,759	11,131
Mai	12,911	11,736	12,272	11,482	11,706	13,673	14,051	13,698
Juni	14,912	14,833	13,659	13,858	13,903	16	17,662	16,288
Juli	16,988	15,942	16,049	15,079	15,25	18,021	19,528	17,386
August	16,885	15,935	15,380	16,944	16,166	16,713	16,759	16,273
September	14,27	13,716	12,801	12,346	14,482	13,854	15,293	15:731
October	11,041	9,406	8,721	7,5	7,685	11,706	11,542	10,764
November	8,005	6,894	6,282	5,833	6,266	6,237	7,652	7,879
December	6,147	6,454	4,361	3,611	3,871	3,654	5,298	6,719
Winter	5,631	5,537	4,035	2,434	2,432	3,826	5,331	6,020
Frühling	10,031	9,193	8,687	7,070	7,609	8,964	10,776	10,359
Sommer	16,262	15,57	15,029	15,294	15,106	16,911	17,983	16,649
Herbst	11,105	10,005	9,268	8,559	9,478	10,596	11,496	11,458
Jahr	10,755	10,076	9,255	8,339	8,656	10,075	11,369	11,122

Unterschied der Temperatur der Winde und Regenwinde.

	SW.	W.	NO.	N.	NO.	O.	SO.	S.
Januar	+0,398	+1,817	−0,032	−0,904	−0,273	+0,419	+1,045	+0,639
Februar	+0,026	−0,123	+0,540	+1,169	−0,152	+2,243	+2,051	+0,519
März	+0,094	−0,470	−0,453	+1,196	−0,169	−0,905	+0,965	+0,158
April	+0,080	−0,362	−0,301	−1,681	−0,031	−0,218	+1,304	+0,121
Mai	−0,204	−1,456	−0,671	−0,773	+0,116	−0,166	+0,434	−0,941
Juni	−0,751	−0,084	−0,859	−1,699	−0,961	−1,037	−0,348	−0,368
Juli	−0,177	−1,266	−0,781	−0,970	−0,415	+0,470	+0,177	−1,276
August	−0,074	−0,400	−0,39	+0,139	+0,555	−0,767	−0,952	−0,205
September	−0,265	−0,196	−0,384	+0,353	+0,766	−0,046	+0,013	−1,290
October	−0,451	+0,038	−0,427	+0,389	−0,397	+0,488	+0,440	−1,160
November	+0,282	+0,398	+1,045	+0,014	+0,722	+1,397	+0,748	+0,015
December	+0,532	+1,247	+1,200	+1,240	+1,148	+1,022	+0,875	+0,109
Winter	+0,318	+0,980	+0,569	+0,502	+0,241	+1,228	+1,324	+1,022
Frühling	−0,010	−0,796	−0,475	−0,420	−0,028	−0,430	+1,186	−0,221
Sommer	−0,334	−0,584	−0,676	−0,843	−0,273	−0,445	−0,375	−0,617
Herbst	−0,145	+0,08	+0,078	+0,252	+0,364	+0,613	+0,400	−0,812
Jahr	−0,042	−0,08	−0,126	−0,127	+0,076	+0,240	+0,650	−0,307

Unterschied der mittleren und der Temperatur während stärkerer Regen.

	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.
Januar	+0,374	+2,043	+2,087	+0,691	+2,594	+2,861	+2,815	+0,415
Februar	+0,066	+0,271	+1,526	+2,729	+1,408	+2,768	+2,137	+0,107
März	−0,159	−0,489	−0,048	+1,961	+0,250	−0,449	+0,497	−0,073
April	+0,035	−0,734	+0,186	−0,637	+0,302	−0,581	+1,799	+0,159
Mai	−0,406	−1,312	+0,291	−0,749	+0,575	+0,43	+0,127	−0,507
Juni	−0,530	−0,903	−1,071	−0,712	−0,660	−0,91	+0,401	−0,265
Juli	−0,645	−1,635	−0,628	−0,960	−1,214	−0,312	+0,162	−1,162
August	−0,201	−0,471	−0,35	+0,694	−0,112	−1,471	−1,546	−0,024
September	−0,475	−0,288	+0,218	+0,088	−0,49	−0,521	+0,121	−0,192
October	−0,473	−0,417	+0,162	+0,616	−0,759	+1,004	+0,148	−1,802
November	+0,368	+0,691	+2,353	+1,615	+1,189	+1,041	+0,86	+0,281
December	+0,791	+1,407	+1,735	+2,892	+2,973	+1,507	+1,160	+0,301
Winter	+0,410	+1,240	+1,783	+2,105	+2,325	+2,378	+2,141	+0,274
Frühling	−0,167	−0,857	+0,144	+0,192	+0,385	−0,200	+1,093	−0,141
Sommer	−0,458	−1,003	−0,683	−0,325	−0,662	−0,898	−0,328	−0,484
Herbst	−0,194	−0,005	+0,911	+0,772	+0,307	+0,508	+0,377	−0,571
Jahr	−0,104	−0,157	+0,539	+0,686	+0,586	+0,446	+0,793	−0,23

Aus der Ansicht dieser Tafeln folgt unmittelbar:

1) Die Temperaturunterschiede der Winde nehmen ab von den kälteren nach den wärmeren Monaten hin.

	Wärmster Wind.		Kältester Wind.		Untersch.
nuar	S.	4,662	NO.	— 0,928	5,590
bruar	S.	6,157	N.	0,049	6,108
irz	SW.	7,808	N.	2,515	5,293
ril	S.	10,972	N.	5,887	5,085
ai	S.	14,205	NO.	11,131	3,074
ni	SO.	17,261	NO.	14,563	2,698
li	SO.	19,366	N.	16,039	3,327
gust	SO.	18,305	NW.	15,73	2,575
ptember	S.	15,923	N.	12,258	3,665
tober	S.	12,566	N.	6,884	5,682
vember	SW.	7,637	NW.	3,929	3,708
cember	SW.	6,418	N.	0,719	5,699
inter	S.	5,746	NO.	0,107	5,639
ühling	S.	10,5	N.	6,878	3,622
mmer	SO.	18,311	N.	15,619	2,692
rbst	S.	12,029	N.	7,787	4,242
hr	S.	11,352	N.	8,07	3,282

2) Die Veränderungen, welche der thermische Werth eines Windes in der jährlichen Periode erleidet, sind für NO.-Winde am gröfsten, für SW.-Winde am kleinsten, und zwar findet ein continuirlicher Uebergang zwischen beiden statt.

	Maximum.	Minimum.	Untersch.
SW.	17,633	4,361	13,272
W.	17,577	2,649	14,928
NW.	16,677	0,746	15,931
N.	16,25	0,211	16,029
NO.	16,464	—0,928	17,392
O.	18,333	—0,222	18,555
SO.	19,366	1,995	17,371
S.	18,548	4,662	13,886

3) Es giebt zu allen Zeiten des Jahres eine *thermische Regenwindrose*, d. h. die während des Niederschlags beobachtete Temperatur hängt wesentlich von der gleichzeitig beobachteten Windesrichtung ab.

4) Die Temperatur der Regenwinde ist im Winter höher, im Sommer tiefer als die Temperatur derselben Winde im Mittel. Der Frühling schliefst sich mehr an den Sommer, der Herbst mehr an den Winter an.

5) Unter gleichen Bedingungen, und daher auch im jährlichen Mittel, ist die Temperatur der östlichen Regenwinde höher als die Temperatur der östlichen Winde im Mittel, hingegen die Temperatur der westlichen Regenwinde tiefer als die Temperatur der westlichen Winde im Mittel.

Von diesen Ergebnissen könnte man sich vielleicht auf folgende Art Rechenschaft geben.

Die Erfahrung, dafs die Quantität des Regens rasch in der Höhe abnimmt, macht die Annahme nöthig, dafs das aus der Wolke hervortretende Tröpfchen im Fallen sich vergröfsert, oder mit andern Worten, dafs der Niederschlag nicht nur in der Wolke, sondern auch in der Luftschicht zwischen der Wolke und dem Boden geschehe. Diese Vergröfserung der Tropfen wird in der Regel zu Anfang des Regens nicht stattfinden, wenn nämlich die unteren Schichten noch entfernt vom Zustand der absoluten Feuchtigkeit sind. Indem aber der herabfallende Regen zuerst in den unteren Schichten verdampft [1]), wird die dazu erforderliche Wärme diesen entzogen, es wird also ihre Temperatur erniedrigt, während die Dichtigkeit der Dämpfe in ihnen zunimmt. Die erste Wirkung des Regens wird also seyn, die ganze zwischen dem Boden und der Wolke befindliche Luftschicht dem Zustand der

1) Bei den grofstropfigsten Sommerregen glaube ich doch fast immer bemerkt zu haben, dafs die ersten Tropfen, welche fallen, klein sind, und dann plötzlich erst grofs werden.

Sättigung zuzuführen [1]). Ist dieser erreicht, so wird an dem herabfallenden Tropfen sich neuer Dampf niederschlagen; er sich also vergröfsern. Ist hingegen die Trokkenheit der unteren Luftschichten sehr grofs, so kann sogar der herabfallende Regen vollkommen verdampfen. Der Anfang des Regens ist also vornehmlich eine Vergröfserung der Wolke nach unten, wie man es deutlich bei von der Seite gesehenen Sommerregen sieht, wo die aus der Wolke heraustretenden Streifen anfangs nicht den Boden berühren, sich aber allmälig immer mehr nach Unten verlängern, und zuletzt ihr streifiges Ansehen in der Weise verlieren, dafs das Ganze als eine auf dem Boden ruhende Wolke erscheint. Es ist aber durchaus nicht nöthig, dafs der Tropfen im Herabfallen sich unausgesetzt vergröfsere oder ununterbrochen verkleinere. Denken wir uns nämlich zwei Wolkenschichten übereinander, so wird jedes aus der oberen heraustretende Tröpfchen, indem es die untere durchfällt, eine Vergröfserung erfahren, es lassen sich daher unten mächtige Tropfen erwarten, wenn auch die unmittelbar den Boden berührende Luftschicht noch vom Zustand der Sättigung entfernt ist. Nach der Ansicht aber, dafs die Witterungserscheinungen unserer Breiten vorzugsweise durch das gegenseitige Verdrängen zweier Luftströme, von denen der eine der nördliche, der andere der südliche heifsen mag, bedingt werden, zerfallen die Niederschläge in zwei Klassen: in die des südlichen Stromes selbst, dadurch entstehend, dafs die Luft in immer höhere Breiten dringt, und in die der Vermischung beider Ströme, im Uebergang des einen in den andern.

1) Gay-Lussac, *Leçons.* 1 *p.* 528: *Comme les couches inférieures de l'air ne sont jamais saturées, il est évident, que ce n'est pas la couche d'air comprise entre le haut et le bas de la terrasse, qui peut avoir donné de l'eau; car n'étant pas saturée elle en aurait pris plutôt que d'en donner.* Die Beobachtung von Harvey, *Edinb. Journ. of sc. V. p.* 69, dafs die Menge des Thaues nach der Höhe abnimmt, verdiente wiederholt zu werden.

Diese letztere wird nun vorzugsweise mit Bildung zweier Wolkenschichten verknüpft seyn, von denen die untere vorzugsweise bei dem Verdrängen des südlichen durch den nördlichen Strom dem unten einfallenden kälteren Winde ihre Entstehung verdankt. Die erste Klasse wird in Beziehung auf Wolkenform durch den in gleichförmige Bedeckung aus dem Cirrus übergehenden Cirrostratus dargestellt; die zweite Klasse hingegen entspricht einem unter einer aus dem Cirrostratus entstandenen Bedeckung mehr oder weniger rechtwinklig auf die Richtung desselben aufziehenden Cumulostratus. Bei jenen, d. h. vorzugsweise bei Regen mit heftigem SW., werden wir daher im unteren Regenwasser am ersten einen Ueberschufs erhalten [1]), eben weil die ganze dem südlichen Strom angehörige Luftsäule immer dem Condensationspunkt der in ihr enthaltenen Wasserdämpfe [2]) nahe bleibt, und zwar desto näher, je rascher der südliche Wind fortschreitet, in derselben Zeit aber weniger Wasser als bei den in der Vermischung beider Ströme entstehenden Regen. Zu diesen letzteren gehören unsere meisten Gewitter, bei denen der Unterwind W. oder NW. ist, unter einem von SW. nach NO. gerichteten Cirrostratus. Bei Hagelwetter, von denen gewifs viele zu den »Phänomenen der Westseite« gehören, also mit Steigen des Barometers verknüpft sind, würde die aus der oberen Wolkenschicht herabsinkende Schneeflocke in der Zwischenschicht zum Graupelkorn sich ballen, und die es in ein Hagelkorn verwandelnde Eishülle der gröfseren oder ge-

1) Es wäre sehr zu wünschen, dafs die in Paris angestellten Regenbeobachtungen in Beziehung auf die Zunahme im unteren Regenmesser bei verschiedenen Windesrichtungen berechnet würden. In den bekannt gemachten Beobachtungen sind leider nur die monatlichen angegeben.

2) Dadurch ist wahrscheinlich die Ansicht entstanden, dafs der Wind die einzige, und zwar rein mechanische Ursache der Zunahme des Regens im unteren Regenmesser sey.

ringeren Mächtigkeit der zweiten Wolkenschicht verdanken. Die Zunahme der Regenmenge im unteren Regenmesser wird aber bei allen diesen Niederschlägen vorzugsweise abhängen von der Höhe der unteren Wolkenschicht über dem Boden; wir hätten daher die Gründe aufzusuchen, warum zu gewissen Zeiten des Jahres der Niederschlag in gröfserer Nähe des Bodens, zu anderen in gröfserer Entfernung von demselben eingeleitet werde.

Vergleicht man die barometrische Windrose eines Ortes mit ihrer thermischen in den verschiedenen Jahreszeiten, so findet man, wie ich für Paris gezeigt habe, im Winter zwischen beiden eine nahe Uebereinstimmung, im Sommer hingegen eine bedeutende Abweichung. In gröfserer Höhe der Atmosphäre würde aber auch im Sommer diese Uebereinstimmung sich zeigen, wenigstens kann diefs aus den Bernhard-Beobachtungen geschlossen werden, welche zeigen, dafs in dieser Höhe in den heifsen Sommermonaten die SW.-Winde entschieden wärmer sind als die NO.-Winde, während in der Ebene in diesen Monaten das Entgegengesetzte sich zeigt. Aus der Verbindung dieser beiden Erfahrungen [1]) folgt unmittelbar:

dafs die Temperaturabnahme bei verschiedenen Winden verschieden, und zwar bei nördlichen und östlichen gröfser als bei südlichen und westlichen.

In Paris fällt im Sommer das thermische Minimum der Windrose auf W., während das barometrische Maximum NO. bleibt, im Winter beide zusammen auf die NO.-Seite, wie man Tafel IV an den Figuren 1 bis 4 ersieht, in welcher die innere Windrose die thermische, die äufsere die barometrische ist.

Nehmen wir nun an, es falle im Winter ein NW.-Wind in einen SW., welcher vorher herrschte, so wird in unmittelbarer Nähe des Bodens eine Wolkenbildung

1) SW.- und NO.-Winde wehen nämlich durch die ganze Atmosphäre.

stattfinden können, eben weil die Temperatur des NW. auch unten viel niedriger als die des SW. Geschieht dieselbe Aufeinanderfolge der Windesrichtungen aber im Sommer, so wird in der Nähe des Bodens kein unmittelbarer Niederschlag entstehen, eben weil beide Winde als gleich weit abstehend vom thermischen Minimum der Windrose eine nahe gleiche Temperatur haben. Da aber die Temperaturabnahme bei NW. gröſser als die bei SW. ist, so werden, je mehr wir uns in der Atmosphäre erheben, desto stärker die eigentlichen auch unten in ihrem barometrischen Werthe sich aussprechenden Temperaturunterschiede hervortreten, und in einer *bestimmten Höhe* der Niederschlag sich zeigen. Ueberhaupt:

Je mehr sich am Boden des Luftmeeres die barometrische und thermische Windrose von einander unterscheiden, desto höher rückt die Wolkenbildung in derselben [1]).

Auſserdem folgt eben so einfach daraus:

Daſs die Zunahme des Niederschlags in den unteren Schichten im Winter gröſser ist als im Sommer. In dieser Beziehung geben die Pariser Beobachtungen vom Jahr 1818 bis 1832 folgende Resultate:

1) Daſs wegen des vom Winter nach dem Sommer hin an Intensität zunehmenden Courant ascendant die durch denselben bedingten Niederschläge auch im SW. sich am höchsten bilden, bedarf keiner näheren Erörterung.

	Unten.	Oben.	Untersch.	Verhältnifs.
Januar	36,338	31,641	4,697	1 : 7,737
Februar	34,36	27,643	6,717	1 : 5,115
März	42,414	35,655	6,759	1 : 6,275
April	46,829	42,471	3,358	1 : 13,945
Mai	66,845	61,759	5,086	1 : 13,143
Juni	49	45,324	3,676	1 : 13,329
Juli	48,391	44,485	3,906	1 : 12,386
August	46,533	42,948	3,585	1 : 12,980
September	52,893	49,584	3,309	1 : 15,984
October	47,093	40,353	6,740	1 : 6,987
November	51,687	43,499	8,188	1 : 6,312
December	42,914	35,873	7,041	1 : 6,095
Winter	113,612	95,157	18,455	1 : 6,156
Frühling	156,088	139,885	16,203	1 : 9,633
Sommer	143,924	132,757	11,167	1 : 12,888
Herbst	151,673	133,436	18,237	1 : 8,317
Jahr	565,297	501,235	64,062	1 : 8,824

Wie oft nun aber auch während des Herabfallens des Tropfens Vergröfserung und Verkleinerung desselben mit einander abwechseln, wie oft also auch Wärme frei, wie oft sie gebunden werden mag, das Endresultat mufs immer eine Abkühlung der unteren Schichten auf Kosten einer Temperaturerhöhung der oberen seyn, weil der zum Boden gelangende Tropfen als reeller Ueberschufs des Niederschlags über die Verdampfung in der nachherigen Verflüchtigung dem Boden die Wärme allein entziehen wird, welche in der ganzen Dauer des Niederschlags während seines Herabfallens frei wurde. Eine nothwendige Folge davon ist:

dafs die Verdampfungskälte im Sommer bedeutender seyn mufs als im Winter, und zwar aus zwei Gründen:

1) weil die Dichtigkeit der Dämpfe im Sommer gröfser als im Winter,
2) weil die Luftschicht, in welcher der Niederschlag stattfindet mächtiger als im Winter.

Was die Bestimmung der Verdampfungskälte betrifft,

so könnte man glauben, dafs sie am einfachsten dadurch erhalten würde, dafs man die Temperatur nach dem Regen mit der vor dem Regen vergliche. Da aber, wie die Regelmäfsigkeit der thermischen Regenwindrose zeigt, die meisten Niederschläge durch Vermischung ungleich temperirter Winde entstehen, so wird die Temperatur des verdrängenden Windes immer wesentlichen Einflufs auf die nach dem Regen beobachtete haben. Es entstehen aber die Niederschläge der Westseite dadurch, dafs ein kälterer Wind einem wärmeren folgt, die der Ostseite hingegen, dafs der kältere durch den wärmeren verdrängt wird. Wären nun die Niederschläge auf der Westseite der Windrose eben so häufig als die auf der Ostseite, so würde sich im Mittel aller Niederschläge der Einflufs der Temperatur des verdrängenden Windes auf die nach dem Regen beobachtete aufheben. Diefs ist aber keinesweges der Fall, und man sieht leicht, dafs, weil die Niederschläge mit westlichen Winden eben die häufigsten sind, die im Mittel nach dem Regen hervortretende Wärmeabnahme gar kein Beweis für Verdampfungskälte ist. Dafs dieselbe wirklich vorhanden ist, mufs also bei den Winden gezeigt werden, bei welchen der verdrängende der wärmere ist, d. h. bei östlichen, und zwar dadurch, dafs man nachweist, dafs die dem eindringenden südlichen Winde entsprechende Temperaturerhöhung erst eine Zeit nach dem Niederschlag sich geltend macht. Die Pariser Beobachtungen, wo die Himmelsansicht Mittags angegeben ist, zeigen diefs sehr deutlich, wenn man nämlich die Wärmeänderung von 9 Uhr Morgens bis 3 Uhr Ab. mit der von 9 Uhr Morgens bis 9 Uhr Abends vergleicht. Es ist nämlich nach Elimination der täglichen Veränderung, wenn das Minuszeichen Temperaturabnahme, das Pluszeichen Temperaturzunahme bedeutet:

	in 12 Stunden.	in 6 Stunden.
SW.	—1,18	—1,33
WSW.	—0,68	—1,45
W.	—1,21	—2,37
WNW.	—1,26	—2,53
NW.	—0,54	—1,69
NNW.	+0,78	—1,5
N.	+1,34	—1,85
NNO.	—0,77	—0,1
NO.	+1,33	—1,65
ONO.	+4,03	+0,35
O.	+0,01	—2,49
OSO.	+1,75	0
SO.	+3,87	+1,12
SSO.	+0,45	—1,1
S.	+0,1	—1,27
SSW.	+0,03	—1,19

Man sieht, dafs bei allen Niederschlägen ohne Ausnahme die Verdampfungskälte sich zeigt, bei den Niederschlägen mit Westwinden durch Vergröfserung der negativen Differenzen, bei den mit Ostwinden durch Verkleinerung der positiven oder Verwandlung derselben in negative. Eine eben solche Berechnung könnte, wenn sie für Sommer und Winter besonders angestellt würde, darüber entscheiden, um wie viel die Verdampfungskälte im Sommer bedeutender als im Winter. Ich habe diese Berechnung aus Mangel einer genügenden Anzahl Beobachtungen aber nicht anstellen können.

Das letzte Moment, welches wir hier zu berücksichtigen haben, ist die den Niederschlag begleitende Bedekkung des Himmels. Ihr Einflufs ist von Hrn. Kämtz am vollständigsten untersucht worden (Meteor. II S. 22). Indem er in neun Jahren in Ofen die Temperaturen bedeckter Tage mit der heiterer vergleicht, findet er, dafs im Winter diese kälter als jene sind, im Sommer aber das Gegentheil stattfindet. Den quantitativen Einflufs derselben, den wir als unabhängig von der Verdampfungskälte und der freiwerdenden Wärme ansehen müssen

die Regentage zu bestimmen, wäre zur vollständigen Untersuchung unseres Problems nöthig. Ich sehe aber nicht, wie diefs genügend geschehen könne.

Da aber die tägliche Veränderung der Temperatur wesentlich durch die Heiterkeit oder Bedeckung des Himmels modificirt wird, so schien es mir nothwendig, um wenigstens eine ungefähre Schätzung zu erhalten, die tägliche Oscillation der Wärme bei verschiedenen Winden mit der zu vergleichen, welche bei denselben Winden während des Regens sich zeigt. Unter Mitteln der Jahreszeiten, die ich hier nur mittheile, verstehe ich den dritten Theil der Summe der drei monatlichen Mittel, weil nämlich die Gröfse der täglichen Veränderung sich so stark in der jährlichen Periode ändert, dafs sie innerhalb eines Vierteljahres nicht als constant betrachtet werden kann. Die erhaltenen Gröfsen sind folgende, wo m die mittleren Oscillationen, r die der Regentage, $r_{,}$ die der Tage mit stärkerem Niederschlag bezeichnet.

	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.
Winter								
m	6,226	6,172	6,507	6,114	5,283	5,133	5,529	6.292
r	6,217	6,432	6,362	5,618	4,896	4,829	5,226	6,226
$r_,$	6,273	6,434	5,934	5,238	5,247	4,966	5,291	5,843
Frühling								
m	9,526	9,851	9,996	10,22	9,835	11,023	10,959	9,882
r	8,549	8,841	9,359	8.26	7,904	7,979	9,539	9,145
$r_,$	8,826	8,928	9,709	7,844	8,051	7,897	9,315	9,371
Sommer								
m	11,016	11,231	11,496	12,217	12,652	13,674	13,484	11,637
r	10,15	10,085	10,166	10,448	11,024	9,759	11,255	10,277
$r_,$	10,267	9,78	10,01	9,23	10,388	9,008	11,299	9,841
Herbst								
m	8,031	7,927	9,444	9,037	8,277	8,992	8,566	7,579
r	8,008	8,438	8,298	7,611	6,703	7,168	7,548	8,374
$r_,$	7,952	8,884	7,923	7,266	6,402	7,168	7,603	7,324
Jahr								
m	8,699	8,924	9,36	9,397	9,012	9,707	9,634	8,848
r	8,213	8,449	8,546	7,978	7,632	7,434	8,391	8,422
$r_,$	8,329	8,507	8,394	7,302	7,522	7,816	8,382	8,094

In der bisherigen Untersuchung ist ein Unterschied gemacht worden, zwischen den Niederschlägen des in höhere Breiten vordringenden südlichen Stromes als solchem, und den Niederschlägen des Verdrängens desselben durch den nördlichen. Es wäre daher wünschenswerth zu wissen, wie viel von der Quantität des Niederschlags der einen Art zugehört, wie viel der anderen.

Da wir, so viel mir bekannt ist, von keinem Orte eine auf vieljährige Beobachtungen gegründete Zusammenstellung der Regenmenge bei einzelnen Winden haben, so mögen die in den Howard'schen Beobachtungen oft freilich als Resultat eines mehrtägigen Niederschlags vorgefundenen Wassermengen hier eine Stelle finden, in sofern nämlich eine ungefähre Annäherung uns da genügen mufs, wo eine genaue Bestimmung nicht möglich ist. Die folgenden Angaben sind in englischen Zollen und innerhalb der beobachteten 24 Jahre gesammelt.

	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.
Januar	13,27	6,37	2,74	2,63	2,87	4,09	3,78	3,01
Februar	12,49	4,86	7,53	0,51	2,06	2,24	3,54	2,44
März	13,51	3,42	5,69	1,19	1,80	1,60	3,62	2,39
April	9,05	4,52	5,71	1,36	7,74	6,76	2,14	2,31
Mai	13,17	2,55	4,21	1,71	10,66	4,65	3,47	4,47
Juni	13,53	4,46	6,62	2,06	4,38	1,63	2,63	2,92
Juli	16,06	10,76	9,35	0,95	3,03	3,17	2,11	2,66
August	16,83	4,39	14,88	1,65	3,68	1,69	4,28	2,02
September	17,27	7,35	7,72	2,54	4,22	1,19	4,01	3,33
October	18,38	5,67	5,14	0,99	5,53	4,01	8,60	7,06
November	20,62	5,04	5,06	3,03	5,04	3,08	4,30	3,59
December	20,85	5,79	4,75	0,46	3,70	3,03	7,40	4,12
Winter	46,61	17,02	15,02	3,60	8,63	9,36	14,72	9,57
Frühling	35,73	10,49	15,61	4.26	20,20	13,01	9,23	9,17
Sommer	46,42	19,61	30,85	4,66	11,09	6,49	9,02	7,60
Herbst	56,27	18,06	17,92	6,47	14,79	8,28	16,91	13,98
Jahr	185,03	65,18	79,40	18,99	54,71	37,14	49,88	40,32

So sehr auch diese Zahlen von dem wahren Verhält-

nisse abweichen mögen, so wird doch der Schlufs erlaubt seyn:

dafs die gröfste Wassermenge durch SW.-Winde herbeigeführt wird.

Die klimatologische Seite der Erscheinung, welche wir nur unter ihrem meteorologischen Gesichtspunkt betrachtet haben, wäre die Anwendung der Berechnung der thermischen Regenwindrose auf die Beantwortung der Frage: ob der Regen auf die mittlere Temperatur eines Ortes Einflufs habe oder nicht. Da diese Betrachtung aber einem anderen Gebiet angehört, so ist es auch wohl passend, sie von dem hier erörterten zu sondern.

LXXXIII. *Vermischte Notizen.*

1) *Elasticitätsmodulus des Goldes.* — Um die folgende Notiz verständlich zu machen, müssen wir vorausschicken, was man in England, nach dem von Thomas Young eingeführten Gebrauch, unter *Höhe des Elasticitätsmodulus* oder schlechthin *Elasticitätsmodulus* einer starren Substanz versteht. Es ist die Höhe einer Säule von derselben Substanz, und von einem engl. Quadratzoll Querschnitt, deren Druck auf ihre Grundfläche sich verhält zu der Anzahl Avoir-du-poids Pfunden, welche ein Stück dieser Säule um ein Gewisses verkürzen würde, wie die Länge dieses Stücks zu dessen Verkürzung unter der eben bezeichneten Last. Das Gewicht einer Säule von dieser Höhe und dem angegebenen Querschnitt nennt man das *Gewicht des Elasticitätsmodulus.* Wenn so z. B. ein senkrecht gestellter Stab von 10 Zoll Länge und 1 engl. Quadratzoll im Querschnitt dadurch das Gewicht von 1000 Avoir-du-poids Pfunden eine Verkürzung von $\frac{1}{10}$ engl. Zoll erleidet, so findet man das Gewicht p des Elasticitätsmodulus durch die Proportion $\frac{1}{10} : 10 :: 1000 : p$

woraus $p = 100\,000$ Avoir-du-poids Pfunden. Wie lang ein Stab von gleicher Substanz und gleichem Querschnitt mit dem zusammengedrückten Stabe seyn müsse, damit er, senkrecht gestellt, auf seine Grundfläche einen Druck von 100 000 Pfunden hervorbringe, ergiebt sich dann leicht, wenn man das Gewicht eines gemessenen Stücks des zu comprimirenden Stabes kennt. Diese Länge ist dann die *Höhe des Elasticitätsmodulus* [1]). Gewöhnlich bestimmt man die letztere Gröfse durch die Biegung, welche ein parallelepipedischer Stab erleidet, wenn er horizontal mit einem Ende festgeklemmt und am andern mit Gewichten beschwert wird. Bezeichnet b die Dicke des Stabes, e den Abstand des Punkts, auf welchen das Gewicht wirkt, von dem festen Ende, d die Gröfse, um welche dieser Punkt durch die Beschwerung mit dem Gewichte f herabgedrückt wird, und g diejenige Länge des Stabes, bei welcher sein Gewicht dem Gewicht f gleich seyn würde, so ist, wie Thomas Young gezeigt hat, das Gewicht des Elasticitätsmodulus $\frac{4e^3}{b^2 d} \cdot f$ und die Höhe desselben $= \frac{4e^3}{b^2 d} g$.

1) In aller Strenge ist diefs nicht richtig, weil bei einem senkrecht stehenden Stab von solcher Länge die Dichte nicht überall gleich ist, sondern von unten nach oben abnimmt. Allein der Unterschied kann hier vernachlässigt werden. Die *Höhe* des Elasticitätsmodulus ist übrigens unabhängig von der Gröfse des Querschnitts des Stabes. Denn bezeichnet l die Verkürzung eines Stückes L unter der Last p, so hat man für das *Gewicht* P des Elasticitätsmodulus die Proportion $l : L :: p : P$, und wenn π das Gewicht eines Stücks von der Länge 1 bezeichnet, so hat man für die *Höhe* H des Elasticitätsmodulus die Proportion $\pi : 1 :: P : H$. Aus beiden Proportionen ist $H = \frac{p}{\pi} \cdot \frac{L}{l}$. Der Quotient $\frac{p}{\pi}$ bleibt aber, wie leicht ersichtlich, für dieselbe Substanz constant, weil p und π in gleichem Verhältnifs mit der Dicke des Stabes zu- oder abnehmen. Das *Gewicht* des Modulus verhält sich aber wie der Querschnitt des Stabes.

Auf diese Weise hat wahrscheinlich Hr. **Bevan** die Resultate erhalten, welche er im *Phil. Mag. Vol. II p.* 445 und *Vol. III p.* 20 angiebt, und welche wesentlich folgende sind. Das reine Gold, zu Draht ausgezogen, hat zum Gewichte seines Elasticitätsmodulus = 11 690 000, Pfund und zur Höhe desselben 1 390 000 Fufs. Das englische Münzgold (welches 0,917 reines Gold und 0,083 Kupfer enthält) hat zum Gewicht seines Modulus = 12 110 500 Pfund und zur Höhe desselben = 1 480 000 Fufs. Der Modulus des mit Kupfer legirten Goldes ist also gröfser als der des reinen Goldes, und zwar hat er, nach Hrn. **Bevan**, nahe die Gröfse, welche sich aus dem Gewichtsverhältnifs beider Metalle und den Modulis des reinen Goldes und reinen Kupfers durch Rechnung ergiebt. Letzterer, der Modulus des Kupfers, beträgt nach Hrn **Bevan's** Versuchen 4 380 000 Fufs, d. h. 1 320 000 F weniger als er in der *Encyclopaedia Britannica* angegeben ist.

Bei dieser Gelegenheit macht Hr. B. auch auf die, freilich nicht unbekannte Abhängigkeit des Tones eines Metalls von dessen Elasticitätsmodulus aufmerksam. Wirft man gleich grofse und gleich dicke Scheiben von Silber, Gold, Kupfer und Stahl auf einen harten Tisch, so findet man, sagt er, den Ton des Silbers eine grofse Quinte, den des Kupfers eine Octave, und den des Stahls um eine Octave und kleine Terz höher als den des Goldes; am leichtesten überzeugt man sich, setzt er hinzu, von der Verschiedenheit der Töne zweier Metalle, wenn man Stimmgabeln von gleichen Dimensionen aus Glockengut und Stahl verfertigen lasse, da der Ton der ersteren um eine Quinte tiefer als der der letzteren sey. (Eine Bestimmung des Elasticitätsmodulus des Eises vom Hrn. B. wurde bereits im Bd. XIII S. 418 dies. Annalen mitgetheilt.)

2) *Zink-Wismuth-Legirung.* In seiner Abhandlung über das Erkalten gewisser Metalllegirungen erwähnt **Rudberg** *unter* andern auch der Legirung aus Zink und

Wismuth (Annal. Bd. XVIII S. 247), ohne sie jedoch aus dort angegebenen Gründen näher zu untersuchen. Er bestimmte nur den festen Punkt derselben und fand ihn bei 251° C. — Die Nähe dieses Punkts an dem Erstarrungspunkt des reinen Wismuths (welcher, nach Crigthon, bei 246° liegt), verbunden mit einer alten Angabe des Docimasten Kramer, dafs Zink und Wismuth sich nicht mit einander legiren, brachte Hrn. Fournet auf die Vermuthung, das Thermometer habe bei R's. Versuchen, vermöge seiner Stellung, wohl nur den Erstarrungspunkt des Wismuths angezeigt. Zu dem Ende schmolz er Zink und Wismuth in dem Verhältnifs von 2 Atomen zu 1 Atom zusammen, und fand wirklich, dafs sie beim Erkalten eine Masse gaben, die oben aus Zink und unten aus Wismuth bestand (*Annal. de chim. T. LIV. p.* 247). Er scheint diefs indefs aus den äufseren Eigenschaften geschlossen zu haben, und es ist daher doch möglich, dafs jedes der beiden Metalle eine geringe Menge von dem andern aufgenommen hatte, dem ähnlich, was man beim Vermischen von Aether und Wasser wahrnimmt.

3) *Zugvögel.* Welch weite Reisen von den Zugvögeln unternommen werden, dafür liefert einen interessanten Beleg — einen neuen zu den vielen, welche bereits in dies. Annal. Bd. XXVII S. 132 angeführt wurden — folgende von Hrn. Prof. Ehrenberg in John Madox's *Excursions in the Holy Land, Egypt etc. London* 1834, aufgefundene Notiz. Es heifst daselbst, *Vol. II p.* 195: »*A species of Hawk was shot at Damascus in June* 1825 *having a billet of wood round its neck and on it: Landsberg in Prussia* 1822.«

1834. ANNALEN *No.* 37.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

LXXXIV. *Zum Amorphismus fester Körper; vom Dr. Joh. Nep. Fuchs, Prof. in München.*

(Auszug aus einem in der Academie der Wissenschaften in München am 15. März d. J. gehaltenen Vortrage.)

1. Amorphe Kieselerde.

Als amorphe Kieselerde ist, wie ich in meiner Abhandlung über den Opal den Zustand der Gestaltlosigkeit fester Körper hinlänglich bewiesen zu haben glaube, der Opal zu betrachten [1]). Ich bemerkte dabei, dafs Opal und Quarz öfters mit einander gemengt vorkommen. Für ein solches Gemenge halte ich den *Chalcedon*, weil das Aetzkali ihm bei der gewöhnlichen Temperatur Kieselerde entzieht und ihn in Cacholong verwandelt; was nicht geschehen würde, wenn er blofs aus Quarz oder krystallinischer Kieselerde bestände. Zum Beweise dafür kann noch dienen, dafs, wenn man fein pulvrisirten Chalcedon eine Zeit lang mit verdünnter Kalilauge kocht, sich eine bedeutende Menge Kieselerde auflöst, während vom Quarz, wenn er auf dieselbe Weise behandelt wird, nur Spuren aufgelöst werden. So habe ich einem gepulverten Chalcedongeschiebe aus Sachsen durch halbstündiges Kochen 8,9 Procent Kieselerde entzogen, die wohl gröfstentheils Opal gewesen seyn mufste.

Merkwürdig sind die Streifen, welche mancher Chalcedon zeigt, wenn er längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Kalilauge gelegen hat. Ein plattgeschnittenes Stück von bläulichgrauem und stark durchscheinendem Chalcedon, was ganz homogen zu seyn schien, zeigte,

1) S. Neues Jahrbuch der Chemie und Physik, Bd. VII, Heft 7 und 8, S. 418 bis 434, oder Baiersche Annalen, 1833, No. 51 S. 345 bis 351.

nachdem eine concentrirte Kalilauge zehn Monate lang darauf gewirkt hatte, sehr viele parallele Streifen, wovon die einen weifs und fast undurchsichtig, die andern grau und durchscheinend waren. Im Kali war ziemlich viel Kieselerde aufgelöst. Dieser Chalcedon mufste demnach aus abwechselnden Lagen bestehen, wovon die einen mehr, die andern weniger Opal enthielten.

Auch den *Feuerstein* habe ich für ein Gemenge von Quarz und Opal angesprochen. Um dieses auszumitteln, wurden mehrere dünne Splitter dieses Steins zehn Minuten lang der Einwirkung von concentrirter Kalilauge ausgesetzt. Sie wurden weifs und undurchsichtig, und dem Hornstein ähnlich; hatten aber nicht mehr als 1,7 Proc. am Gewicht verloren. Das Pulver desselben Steins eine halbe Stunde lang mit verdünnter Kaliauflösung gekocht, entliefs 7,5 Proc. Kieselerde, welche sich in Kali aufgelöst hatte. Daraus geht hervor, dafs der Feuerstein wirklich Opal enthält, aber etwas weniger als der Chalcedon. Uebrigens versteht sich wohl von selbst, dafs hier kein constantes Verhältnifs zu erwarten ist.

Der *dichte Quarz* ist demnach *abzutheilen* in *opalhaltigem* und in *opalfreiem*. Zu jenem gehört der Feuerstein und Chalcedon mit seinem Anhange, zu diesem der Cacholong, Hornstein, Kieselschiefer etc. Auch scheint in manchem *Sandsteine* Opal als Bindemittel enthalten zu seyn.

2) Amorphes Schwefelantimon.

Wenn man krystallinisches Schwefelantimon (Antimonglanz, *Antimonium crudum*) in einem dünnen Glase schmilzt und eine Zeit lang im Flufs erhält, und dann so schnell als möglich sammt dem Glase in eiskaltes Wasser wirft, so findet man es in amorphes Schwefelantimon (Kermes) verwandelt.

Man erhält es auf diese Weise nur in sehr kleinen

Stücken, die sehr klüftig sind, was eine Folge des raschen Abkühlens ist. Es hat folgende Eigenschaften:

Im Bruche ist es muschlich und glatt, und zeigt nicht die mindeste Spur von krystallinischem Gefüge.

Es ist merklich härter als der Antimonglanz; es ritzt nämlich diesen auf der vollkommenen Spaltungsfläche ziemlich stark.

Sein spec. Gewicht ist =4,15, also um ein Bedeutendes geringer als das des Antimonglanzes, was =4,5 bis 4,7 angegeben wird [1]).

Es hat metallisches Ansehen, ist aber doch in sehr dünnen Splittern dunkel hyazinthroth durchscheinend.

Die Farbe der Stücke ist schwärzlich bleigrau, die des Pulvers röthlichbraun, und etwas dunkler als die des gewöhnlichen Kermes. Das Pulver des Antimonglanzes dagegen, auch des reinsten Pulvers, ist stets graulichschwarz, und wird nicht braun, man mag es so lange und so fein reiben als man will. Daher mufs ich glauben, dafs Diejenigen, welche angeben, der chemisch reine Antimonglanz lasse sich durch lange fortgesetztes Reiben in ein braunes Pulver verwandeln, es entweder mit amorphen oder antimonoxydhaltigen Schwefelantimon zu thun hatten.

Das amorphe Schwefelantimon wird wieder in krystallinisches verwandelt, wenn man es schmelzt und langsam abkühlen läfst. Es zeigt nämlich dann wieder strahliges Gefüge und giebt beim Zerreiben ein schwärzlichgraues Pulver. Eben so verhält sich der mit Schwefelwasserstoff aus Brechweinstein präcipitirte Kermes [2]);

1) Es verhält sich also das Schwefelantimon in dieser merkwürdigen Beziehung ganz analog dem Vesuvian und Granat nach Magnus's Beobachtungen. S. dies. Annal. Bd. XX S. 477 und XXII S. 391. *P.*

2) Dieser Kermes schliefst, wie der Opal, Wasser in unbestimmten Verhältnissen ein, was erst beim Schmelzen gänzlich entweicht und die Masse blasig macht.

nicht so der officinelle, welcher, wenn er geschmolzen worden, als eine dunkelbraune schlackenartige Masse erscheint, was zur Genüge beweist, dafs er mit jenem nicht identisch seyn kann.

Das Schwefelantimon liefert dem zufolge einen schönen Beleg dafür, dafs die nämliche Substanz nach Umständen bald gestaltet, bald gestaltlos auftreten, und sich darnach zugleich mit verschiedenen Eigenschaften bekleiden kann, so zwar, dafs wir es in diesen zwei Zuständen als zwei specifisch verschiedene Körper betrachten müssen. Und dieses Beispiel scheint mir um so interessanter und lehrreicher zu seyn, da wir die Verwandlung des einen dieser Körper in den andern ganz in unserer Gewalt haben, was beim Quarz und Opal, und vielen anderen Körpern nicht der Fall ist.

Die Umwandlung des krystallinischen Schwefelantimons in das amorphe gelingt indessen nicht immer; man darf dazu nicht zu grofse Quantitäten anwenden, und die Masse nicht sogleich, so wie sie geschmolzen ist, in's Wasser bringen, sondern mufs sie noch eine Zeit lang im Flufs erhalten. Ich verfuhr gewöhnlich auf folgende Weise: In eine kleine Kugel von sehr dünnem Glase, dergleichen man anwendet, um anatomische Präparate im Weingeist schwebend zu erhalten, machte ich mittelst der Löthrohrflamme eine kleine Oeffnung, brachte 60 bis 70 Gran Antimonglanz hinein, verschlofs sie mit einem Kohlenstöpsel, liefs die Flamme meiner Weingeistlampe 10 bis 12 Minuten lang darauf wirken und tauchte dann das Ganze so schnell als möglich in eiskaltes Wasser. Dabei geschah immer eine sehr starke Erschütterung des Wassers, so dafs bisweilen der Boden des Gefäfses durchgeschlagen, und einmal auch das ganze Gefäfs, was von ziemlich dickem Glase war, zertrümmert wurde.

Länger fortgesetztes Schmelzen ist zur Entstaltung des Schwefelantimons eben so nothwendig wie zur Entstaltung des Schwefels; nur dadurch scheint der *Gestaltungstrieb*

(*nisus formativus*) dieser und vermuthlich auch anderer Körper so tief herabzusinken, dafs sie dann, wenn sie durch rasches Abkühlen gezwungen werden in festen Zustand überzugehen, nicht mehr fähig sind sich zu gestalten [1]).

3) Amorphes Schwefelquecksilber.

Als amorphes Schwefelquecksilber betrachte ich den sogenannten *mineralischen Mohr*, welchen man bekanntlich auf trocknem und nassem Wege darstellen kann. Der auf trocknem Wege bereitete erscheint öfters als eine durchaus schwarze, schlackenartige und auf dem Bruche glänzende Masse von halbmetallischem Ansehen, woran keine Spur von Krystallisation wahrzunehmen ist; der auf nassem Wege — durch Präcipitation — dargestellte zeigt sich stets als ein höchst zarter und voluminöser Schlamm, so wie alle gestaltlose Präcipitate sind. Er verhält sich zum *Zinnober*, in welchen er durch Sublimation und Krystallisation verwandelt wird, wie der Kermes zum Antimonglanz. Erhitzt man fein gepülverten Zinnober in einem kleinen Glaskolben über der Weingeistlampe lange, bis sich ein Theil sublimirt hat, und bringt ihn dann sammt dem Kolben in kaltes Wasser, so findet man den nicht sublimirten Antheil gewöhnlich ganz in Mohr umgewandelt, und im Wasser schwimmen schwarze Flocken umher, wie bei der Bereitung des mineralischen Mohrs auf nassem Wege. Am besten und vollkommensten gelang mir immer dieser Versuch, wenn ich den auf nassem Wege bereiteten Zinnober dazu anwendete. Uebrigens wird der Zinnober schon beim Erhitzen bräunlich oder schwärzlich, und wenn man ihn sublimirt und die Sublimation unterbricht, so findet man den Rückstand

1) Thénard's schwarzer Phosphor ist vermuthlich *amorpher Phosphor*. Es ist mir noch nicht gelungen ihn darzustellen.

auch bei langsamer Abkühlung gröſstentheils in Mohr verwandelt [1]).

Das Schwefelquecksilber liefert mithin zwei verschiedenartige, durch den Gestaltungszustand signalisirte Körper wie das Schwefelantimon; wobei es auffallend seyn möchte, daſs das gestaltete Schwefelquecksilber kein metallisches, das gestaltlose dagegen halbmetallisches, ja fast vollkommen metallisches Ansehen hat, und das gestaltlose Schwefelantimon sich in dieser Hinsicht merklich von dem gestalteten entfernt, was den Charakter der Metallität so ausgezeichnet an sich trägt.

Da der Antimonglanz durch's Zerreiben nicht braun, der Zinnober dadurch nicht schwarz wird, sondern vielmehr eine um so höhere und lebhaftere Farbe bekommt, je feiner er gerieben wird, so finden wir darin einen schlagenden Beweis, daſs gestaltete Körper durch mechanische Zertheilung, wenn sie auch so weit als nur immer möglich ist, getrieben wird, nicht der Gestalt beraubt werden können. Ich kann mir daher unmöglich die Deformation (so wie auch die Transformation) als einen bloſsen mechanischen Vorgang zwischen den kleinsten Theilen der Körper, als eine Umlegung oder andere Anordnung der Molecüle denken. Die Eigenschaften, welche an diesen Zuständen haften und damit in unzertrennlichem Verbande stehen, sprechen zu laut gegen eine solche Ansicht. Es muſs folglich bei diesen Verwandlungen ein tiefer in das Wesen der Materie eingreifender *dynamischer Proceſs* stattfinden.

Ob bei dem Deformations-Processe das Verhältniſs der Grundkräfte abgeändert wird, ob diese Kräfte in dem gestaltlosen Körper mehr im Gleichgewichte sind als im gestalteten, oder ob in jenem die Expansivkraft ein gewisses Uebergewicht über die Attractivkraft erhalten hat,

1) Bei Bereitung des Zinnobers möchte, wenn er schön werden soll, hauptsächlich dahin zu trachten seyn, ihn frei von allem Mohr zu erhalten.

oder ob mit dem gestaltlosen Körper das Wärmeprincip inniger und in gröfserem Maafse verbunden ist als mit dem gestalteten — ferner, ob vielleicht nur die Materie von jenem und nicht von diesem den Raum mit Continuität erfüllt? das sind Fragen, die sich nicht so bald, vielleicht nie genügend, werden beantworten lassen. Unterdessen glaube ich unwiderlegbar nachgewiesen zu haben, dafs es zwei wesentlich verschiedene Zustände des Starren giebt — den Zustand der Gestaltung und den der Gestaltlosigkeit — welche zuvörderst wohl unterschieden werden müssen, wenn man sich in Speculationen über die kleinsten Theile, die Molekeln oder Partikeln der Körper einlassen will.

LXXXV. *Ueber eine Trennung des Jods vom Chlor; von Heinrich Rose.*

Man trennt gewöhnlich das Jod vom Chlor in auflöslichen Verbindungen auf die Weise, dafs man zu der Auflösung derselben eine Silberoxydauflösung setzt, und die Fällung mit Ammoniak digerirt. Diese Methode ist bekanntlich in sofern nicht ganz genau, weil das Jodsilber nicht ganz unauflöslich im Ammoniak ist.

Eine genauere, aber freilich umständlichere Methode ist folgende. Man bestimmt das gemeinschaftliche Gewicht des Chlor- und Jodsilbers, indem man auf die bekannte Weise den getrockneten Niederschlag in einem kleinen Porcellantiegel schmilzt. Von dem geschmolzenen Kuchen nimmt man so viel aus dem Tiegel, als man auf die Weise erhalten kann, dafs man den Tiegel schwach erhitzt, wodurch die Silberverbindung an den Seiten schmilzt, und das Meiste davon durch einen Glasstab herausgeschoben werden kann. Eine gewogene Menge

davon legt man in eine Glaskugel, und leitet durch dieselbe trocknes Chlorgas, während man sie erhitzt. Man kann aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorsilbers die relative Menge von Jod und Chlor in der angewandten Silberverbindung berechnen *). Will man es aber vorziehen, das Jod unmittelbar zu bestimmen, so wird das sich entwickelnde Jod und überschüssige Chlor vorsichtig in eine concentrirte Auflösung von Natronhydrat geleitet. Man erwärmt diese, dampft sie etwas ab und verdünnt sie mit starkem Alkohol, der chlorsaures Natron und Chlornatrium auflöst, während jodsaures Natron ungelöst zurückbleibt, das mit Alkohol so lange ausgewaschen wird, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung getrübt wird. Das auf dem Filtrum zurückgebliebene jodsaure Natron kann nicht ohne Verlust durch Glühen in Jodnatrium verwandelt werden, weil es dabei Jod verliert. Man löst es in heifsem Wasser auf, setzt zu der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, dann nach einiger Zeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und darauf so viel Salpetersäure, dafs sich kein metallisches Silber, sondern nur Jodsilber ausscheidet, dessen Gewicht man bestimmt und daraus das Jod in der ganzen Menge der angewandten Silberverbindung berechnet.

Auf diese Weise kann man den Jodgehalt vorzüglich dann bestimmen, wenn in der Silberverbindung derselbe nur gering ist, wie diefs wohl am häufigsten stattfinden wird, da in den Chlorverbindungen fast immer nur sehr kleine Mengen von Jod vorkommen.

*) Den Gewichtsunterschied zwischen dem Gemenge von Chlor- und Jodsilber und dem daraus gebildeten reinen Chlorsilber multiplicirt man mit 1,389, um die Menge des Jods, und mit 0,389, um die Menge des Chlors zu erhalten. Die Rechnung beruht darauf, dafs sich die Jodmenge (oder Chlormenge) zu jenem Gewichtsunterschied verhält wie das Atomgewicht des Jods (oder Chlors) zur Differenz der Atomengewichte des Jods und Chlors.

Auf eine ähnliche Weise läfst sich Brom vom Chlor nicht trennen.

LXXXVI. *Ueber den Jodäther; von J. F. W. Johnston.*

(Auszug aus dem *Philos. Mag. Vol. II p.* 415.)

Giefst man zu heifser Salpetersäure, die sich in einer geräumigen Flasche befindet, eine gesättigte alkoholische Jodlösung, so tritt eine heftige Wirkung ein, unter Entfärbung der Lösung und Entwicklung von Salpeteräther, Essigsäure und Salpetergas. Trägt man darauf, unter fortgesetzter Erhitzung, festes Jod ein bis zum Aufhören der Reaction und des Verschwindens der Farbe, so findet man beim Erkalten eine durchsichtige, gelbliche, ölartige Flüssigkeit am Boden abgelagert [1]). Dieser Körper ist, wie Hr. J. vermuthet, Jodäther (Jod verbunden mit ölbildendem Gase), weil er folgende Eigenschaften besitzt.

Er riecht stark und durchdringend, sehr verschieden von dem Jodwasserstoffäther Gay-Lussac's, schmeckt scharf brennend und lange anhaltend. Frei von überschüssigem Jod ist er sehr blafsgelb; schwache Erhitzung färbt ihn aber durch partielle Zersetzung, weshalb er auch nicht unzersetzt verflüchtigt werden kann. Durch Sonnenlicht wird er in verschlossenen Gefäfsen zersetzt, unter Färbung und Ablagerung von Jod in regelmäfsigen

1) Statt des Alkohols kann man bei dieser Bereitung auch Aether anwenden, und dann, nachdem die heftige Einwirkung vorüber ist, die Flasche auf mehre Tage in Sonnenschein stellen, unter allmäligem Zusatz von Jod, so wie die Farbe verschwindet. Durch Zusatz von Aether und etwas Umschütteln erhält man dabei zu jeder Zeit eine oben auf schwimmende Lösung des Jodäthers in diesem Aether.

Krystallen. In der sauern Flüssigkeit, worin er gebildet worden, bleibt er längere Zeit farblos. An offener Luft verfliegt er in gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, unter Verdickung und Entfärbung. Auf der Hand verdampft er aber rasch, mit Hinterlassung eines Jodflecks. Er ist nicht leicht entzündlich, hat bei 60° F. das specifische Gewicht 1,34 und siedet bei 230° F. In einer Retorte langsam erhitzt, geht bei 160° F. eine farblose ätherisch riechende Flüssigkeit über, während der rückständige Aether allmälig dicker und dunkler wird; bei 380° F. geht auch dieser Rückstand sehr langsam in bräunlichrothen Dämpfen über, die sich im Halse der Retorte zu einer dunkelbraunen, hauptsächlich aus Jod bestehenden Masse verdichten. Ueber der Weingeistflamme geht die Destillation und Zersetzung rascher von Statten. Jod steigt in reichlichen violetten Dämpfen über, und eine glänzende leicht entzündliche Kohle bleibt zurück.

In Alkohol, kaltem wie warmem, löst sich der Jodäther reichlich, und aus der farblosen Flüssigkeit wird viel, aber mit brauner Farbe, vom Wasser gefällt. Destillirt giebt die alkoholische Lösung eine farblose neutrale Flüssigkeit, welche nicht vom Wasser getrübt wird, mit Aetzkali vermischt in Sonnenschein gestellt, sich aber braun färbt, zum Beweise, dafs sie Jod enthält.

Aether mischt sich in allen Verhältnissen mit dem Jodäther und nimmt ihn auf aus der sauren Flüssigkeit, in der er gebildet worden. Er liefse sich daher mit Vortheil zur Bereitung des Jodäthers anwenden, wäre es nur nicht schwierig, ihn ohne Zersetzung des letzteren durch Wasser wieder abzuscheiden.

Wasser löst ihn in geringer Menge; der gelbe Aether, mit Wasser gewaschen, vermindert sich, wird dicklich und braun, zuletzt dunkel braunroth. Die wäfsrige Lösung ist farblos und schwach sauer, wie Reactionen zeigten, zugleich von Jodsäure und Jodwasserstoffsäure.

Schwefelsäure zersetzt ihn unter dunkler Bräunung,

erhitzt, unter Schwärzung und Ausstofsung von Joddämpfen. Es sublimiren dabei einige kleine gelbliche Prismen, wie J. vermuthet, vom Aetherinjodid.

Auf Chlorwasserstoffsäure schwimmt er anfangs unzersetzt; bald wird er aber braun und dichter, und dann sinkt er unter. Die Säure wird dabei gelb.

Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf ihn ein. Die saure Lösung, worin der Jodäther entsteht, hält ihn nur bis zum Erkalten gelöst. Einmal erkaltet löst sie ihn nicht beim Wiedererwärmen. — Wenn man bei der Bereitung des Jodäthers die saure Flüssigkeit, nachdem sie kein Jod mehr löst, ohne von diesem noch etwas hinzuzusetzen, weiter erhitzt, so wird der in ihr gelöste Aether zersetzt, die Flüssigkeit gefärbt, Jod abgelagert und verflüchtigt und ölbildendes Gas entbunden. Stellt man den Versuch in einer tubulirten Retorte an, so geht das übergetriebene Jod durch Absorption des ölbildenden Gases in Faraday's Jodkohlenwasserstoff über, welcher dann als weifse Prismen von 1 bis 2 Zoll Länge das ganze Innere des Retortenhalses erfüllt.

Chlorgas röthet ihn unter Bildung von Chlorwasserstoffgas, zersetzt ihn aber nicht vollständig; denn, wenn er, nach langem Verweilen in Chlorgas, mäfsig erwärmt wird, giebt er Chlor- und Chlorwasserstoffgas aus, und dann in Wasser gethan, sinkt er unter, bis auf die Farbe, anscheinend unzersetzt.

So wie er durch Abgiefsen der sauren Flüssigkeit erhalten ist, röthet er Lackmus, eine Eigenschaft, welche ihm wegen seiner Zersetzbarkeit durch kohlensaure und ätzende Alkalien, so wie bei der Destillation, noch nicht ganz genommen werden konnte. Verdünnte Lösungen von ätzendem Kali oder Natron wirken wie Wasser, entfärben und vermindern ihn; nachdem aber das Alkali durch Waschen mit Wasser entfernt ist, reagirt er wieder auf Lackmus, wahrscheinlich wegen partieller Zersetzung. Eine concentrirte Lösung von Aetzalkali zer-

setzt ihn unter Erhitzung und geringer Gasentwicklung. Läſst man ihn mit dieser Lösung stehen, so wird dieselbe roth, und der sehr geschwundene Aether ganz oder fast farblos. Dann mit Wasser geschüttelt, wird er wieder gefärbt und Lackmus röthend. Durch hinlänglichen Ueberschuſs von Aetzkalilauge scheint er, wie Chlorwasserstoffäther, zerlegbar in ein farbloses Oel, das nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Die alkalische Lösung zur Trockne verdunstet, giebt ein Salz, das bei Auflösung keine Spur von Jodsäure zeigt, nämlich Bleisalze gelb fällt, aber nicht das Chlorbarium, und mit Salpetersäure Jod fallen läſst.

Nach der Behandlung mit Aetzkali hat Kalium nur eine schwache Wirkung auf ihn; vorher wirkt es aber stark und unter Erhitzung, wobei Aether (?) und ein Jodid gebildet werden, und Kohle zurückbleibt.

Trockner Phosphor wirkt heftig auf ihn, unter Wärmeentwicklung und Bildung von Jodphosphor. Dasselbe findet unter Wasser statt; das darüber stehende Wasser enthält dann Jodwasserstoffsäure. Schwefel ist ohne Wirkung auf ihn.

Quecksilber wirkt nicht auf ihn, sobald er nicht durch freies Jod gefärbt ist; dieſs wird ihm durch das Quecksilber entzogen.

Die saure Flüssigkeit, aus der sich der Jodäther beim Erkalten abgesetzt hat, enthält noch viel Jod, theils als Jodäther, theils wahrscheinlich als Faraday's Aetherinjodid und Serullas's festen Jodkohlenstoff. Vom aufgelöst gebliebenen Jodäther kann ein Theil durch Zusatz von Wasser, und das Uebrige durch Sättigung mit Alkali gefällt werden. In beiden Fällen ist er aber etwas gefärbt. Durch Schütteln mit Aether läſst er sich am vollkommensten abscheiden. Bei der Sättigung mit *Natron* wird die obenschwimmende Flüssigkeit dunkelbraun

und sie läfst sich ohne zu krystallisiren bis zur Syrupsconsistenz verdunsten. Die dunkle Farbe rührt nicht allein von Jod her, da sie weder an der Luft noch bei Erhitzung verschwindet, sondern von Kohle entweder in Verbindung mit Jod oder im Zustand der Ulmin- oder Azulminsäure. Die syrupsdicke Lösung mit kaltem Wasser behandelt, hinterläfst eine kohlige Masse, die sich in heifsem Wasser löst und dann aus Bleilösuugen ein gelbes Jodid fällt. Durch Alkohol läfst sich aus der kohligen Substanz kein Jod abscheiden, wohl aber durch Erhitzung, wobei dieses aufsteigt und eine schwammige Kohle zurückbleibt.

Durch Uebersättigung der verdünnten sauren Flüssigkeit mit Ammoniak erhält man einen gelben Niederschlag, welcher, der Hauptsache nach, Serullas's Jodkohlenstoff ist. Dieselbe Verbindung erhält man zuweilen durch Behandlung des Jodäthers mit trocknem Aetzkali. Die filtrirte ammoniakalische Flüssigkeit giebt mit Salpetersäure einen Niederschlag von Jod, und beim Abdampfen wird sie, wie angegeben, dunkelbraun. Die gesättigte oben schwimmende Flüssigkeit fällt Chlorbarium nicht.

Analysirt hat Hr. J. den hier beschriebenen Jodäther noch nicht, er hält ihn aber, seiner Eigenschaften wegen, für eine Verbindung von Jod mit Aetherin. Einmal bekam er bei dem angegebenen Verfahren, statt dieses Aethers, grofse Krystalle von festem Jodkohlenwasserstoff, die von den weifsen Krystallen des Faraday'schen Jodids, deren vorhin erwähnt wurde, darin abwichen, dafs sie etwas in Wasser löslich und daraus durch sehr mäfsige Hitze wiederum in schönen Prismen sublimirbar waren.

LXXXVII. *Vermischte Notizen.*

1) *Platin in Frankreich.* — Vor einigen Monaten (S. 16 dieses Bandes) haben wir die Nachricht mitgetheilt, dafs man im westlichen Frankreich Platin aufgefunden. Seitdem hat ein Hr. Dangez dieselbe verdächtig zu machen gesucht, indem er behauptet, das vermeintliche Platin bestehe aus 8 Titansäure, 2,5 Nickel und 0,5 Kupfer, nebst Spuren von Kieselerde, aber ohne irgend einen Gehalt von Silber, Gold oder Platin (*L'Institut, No.* 35). Die Kürze dieser Angabe, verbunden mit ihrer inneren Unwahrscheinlichkeit, schien es rathsam zu machen, vor ihrer Aufnahme erst fernere Berichte abzuwarten. Diese sind denn auch jetzt eingelaufen, und zwar bestätigend für die anfängliche Nachricht, nur modificiren sie dieselbe in einigen Stücken. Der bereits früher erwähnte Hr. Villain hat nämlich im verflossenen December abermals der Pariser Academie eine Sammlung der als platinhaltig bezeichneten Erze übersandt, und die HH. Berthier und Becquerel haben, als Commissäre der Academie, dieselben auf Platin geprüft. Das Resultat dieser Untersuchung ist folgendes. Der Bleiglanz von Alloué und Grand-Neuville enthält zwar etwas Silber, aber durchaus keine Spur von Platin, und auch der von Melle nur eine sehr zweifelhafte; dagegen findet sich in den Brauneisensteinen von Alloué, Epénède, Plauveille und Melle (Departemens de la Charente et des Deux-Sèvres) wirklich ein Gehalt von Platin, jedoch ein so geringer, dafs er nur in wissenschaftlicher Hinsicht von Interesse ist. Die Commissäre schätzen den Platingehalt nämlich nur auf ein Hunderttausendstel des Gewichts dieser Brauneisensteine. Sie bestimmten ihn durch Kupellation dieser Erze mit bleihaltigen Stoffen, wobei sie ein kleines Sil-

berkorn bekamen, welches dann weiter mit Schwefelsäure behandelt wurde. Das graue Ansehen des aus den genannten Erzen dargestellten Silbers war es übrigens auch, was Hrn. Villain auf die Entdeckung des Platins leitete (*L'Institut*, *No.* 46 *p.* 102 und *National* vom 26. März 1834, an welchem letzteren Ort auch die Verdienste des Hrn. Villain ausführlich gegen die Ansprüche des Hrn. d'Argy in Schutz genommen werden). Sonach wäre dann das Vorkommen des Platins in Frankreich erwiesen, wie das des Palladiums am Harze (Ann. Bd. XVI S. 491).

2) *Mikroskopische Spalten im Glimmer und Talk.* Hält man ein dünnes und durchsichtiges Glimmer- oder Talkblättchen in eine Lichtflamme, so wird es bald weifs und trüb. Der undurchsichtige Theil ist von dem klar gebliebenen durch eine Art von Halbschatten getrennt, und wenn man diesen unter dem Mikroskop betrachtet, erweist er sich bestehend aus Myriaden kleiner Risse, von denen jeder die Form eines Kreuzes hat. Sämmtliche Kreuze haben gleiche Richtung, und zwischen zwei gegenüberstehenden Winkeln ist der Raum bedeutend dunkler als zwischen den beiden andern. Diese Dunkelheit verschwindet indefs bei Eintauchung der Substanz in Oel. Hr. Talbot, von dem diese Beobachtung gemacht ist, schliefst daraus, die Spaltungsebenen hätten eine schiefe Lage gegen das Auge (*Phil. Mag. Vol. IV p.* 112).

3) *Die Lösung des schwefelsauren Chromoxydul-Kalis* [1]) in Wasser ist, wie Brewster zuerst beobachtet, bei Tageslicht grün, bei Kerzenlicht röthlich. Die

1) Hr. T. nennt das Salz blofs: Sulfate of chromium; da er aber gleich darauf von der Thatsache spricht, dafs die *grüne* Flüssigkeit, welche man durch Zusatz eines Gemisches von Schwefelsäure und Alkohol zu einer Lösung des doppeltchromsauren Kalis bekommt, *purpurfarbene* Krystalle liefert, so ist wahrscheinlich die hier in Rede stehende Lösung ebenfalls die des *schwefelsauren Chromoxydul-Kalis.* P.

Ursache hievon, sagt Hr. Talbot, wird klar, wenn man ein hohles Prisma, dessen brechender Winkel 5° bis 10° beträgt, mit dieser Lösung füllt und durch dasselbe nach einer Kerzenflamme sieht. Man erblickt zwei Bilder von der Flamme, ein grünes und ein rothes; der ganze übrige Theil des Spectrums ist absorbirt. Betrachtet man die Lösung, wie gewöhnlich eingeschlossen in eine Flasche, so decken sich beide Bilder, und wenn nun das grüne im Tageslicht und das rothe bei Kerzenlicht das stärkere ist, so erklärt sich dadurch die Verschiedenheit der Farbe in beiden Beleuchtungen. (A. a. O. p. 113. — Der optischen Eigenschaften des oxalsauren Chromoxydul-Kalis wurde bereits im Bd. XXVIII dies. Ann. S. 384 gedacht.)

4) *Optischer Unterschied gleichfarbiger Flammen. Lithion* und *Strontian* theilen beide der Flamme eine schöne rothe Farbe mit, die für das bloſse Auge als gleich erscheint. Betrachtet man sie aber durch ein Prisma, so zeigt sie sich auffallend verschieden. Das Spectrum der Strontianflamme enthält auſser einem orangefarbenen und einem sehr scharfen hellblauen Strahl, eine groſse Zahl rother Strahlen, die sämmtlich durch dunkle Zwischenräume von einander getrennt sind. Die Lithionflamme dagegen enthält nur einen einzigen rothen Strahl. Durch diese prismatische Analyse lassen sich beide Substanzen in der kleinsten Menge von einander unterscheiden [1]).

Das sonderbare Ansehen des Spectrums der *Cyanflamme* hat schon Herschel beobachtet (Ann. Bd. XVI S. 186). Hr. Talbot giebt an, das violette Ende dieses Spectrums bestehe aus drei Stücken mit breiten Zwischenräumen, von denen das letzte ganz auſserordentlich weit von den übrigen entfernt sey, und, wiewohl es am violetten Ende liegt, ein weiſsliches oder grauliches Ansehen habe. (A. a. O. p 114.)

1) *Schwerspath* und *Coelestin* lassen sich, wie kürzlich v. Kobell im Journ. f. pract. Chem. Bd. 1 S. 90 bemerkt, zwar vor dem Löthrohr dadurch erkennen, daſs ersterer eine blaſsgrünliche, letzterer eine purpurrothe Flamme giebt. Leichter wird aber die Unterscheidung, wenn man die Probe, nachdem man sie eine Zeit lang in der Pincette oder auf der Kohle in Reductionsfeuer geglüht oder geschmelzt hat, mit einem Tropfen Salzsäure benetzt und nun an den blauen Saum der Lichtflamme bringt, ohne zu blasen. Ist die Probe Schwerspath, so entsteht nichts; ist sie aber Coelestin, so wird die Flamme deutlich purpurroth; Kalkverbindungen geben eine ähnliche, aber minder ausgezeichnete Färbung.

1834. ANNALEN №. 38.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

LXXXVIII. *Fortgesetzte Versuche über die Capillarität; von H. F. Link.*

In dem 29. Bande S. 404 dieser Annalen habe ich ein Instrument angegeben (s. Taf. I Fig. 9 und 10), womit sich genauere Versuche über die Capillarität anstellen lassen, als dieses mit Haarröhrchen geschehen kann. Zwei Platten, wie Fig. 10, von einer beliebigen Materie lassen sich jede an einem Arme schieben. Diese Arme, Fig. 9, drehen sich in einem Gewinde, so dafs man sie, unter welchem Winkel man will, zusammenstellen kann, und die eine Platte läfst sich vermittelst einer Schraube und einer Feder so drehen, dafs man sie an die andere Platte mit der Kante genau anlegen kann. Das Flüssige steigt an den Kanten der Platten in die Höhe und bildet eine gleichseitige Hyperbel, deren eine Asymptote als die Höhe des Flüssigen durch eine Skale gemessen wird. Dieses kann leicht bei durchsichtigen Platten geschehen. Sind aber die Platten undurchsichtig, so geht dieses nicht, wenn die Platten einen Winkel machen; man mufs sie einander parallel stellen, welches vermittelst der gedachten Schraube und Feder geschehen kann, man drückt sie dann zusammen, und entfernt sie durch eine andere Schraube mit einem Anschlage wiederum etwas von einander. Nun steigt die Flüssigkeit zwischen beiden Platten auf, und man mifst die Höhe, indem man die Skale an die schmale Seite der Platten hält, wo das Flüssige aufgestiegen ist.

Dieses Instrument hat indessen noch Fehler, welche seinen Gebrauch unsicher machen. Da die Arme, woran die Platten befestigt sind, nur mit der Hand zusammengedrückt werden, so öffnet sich der Winkel gar leicht

bei jeder Erschütterung, und dann sinkt das Flüssige sogleich bedeutend, dieses geschieht besonders, wenn man die Platten in einem Winkel zusammengestellt hat. Entfernt man aber die parallelen Platten von einander, so ist es schwer durch das Umdrehen der Schraube eine gleiche Entfernung der Platten herauszubringen, und bei verschiedenen Platten lassen sich die Versuche schwerer vergleichen. Diese beiden Fehler mufsten gehoben werden.

Da man die durchsichtigen Platten eben sowohl als die undurchsichtigen parallel stellen, zusammendrücken und dann wieder entfernen kann, so ist es am bequemsten und dient besser zur Uebersicht, wenn man die Winkelstellung, als unanwendbar bei undurchsichtigen Platten, ganz aufgiebt, und sich mit der Entfernung der Platten begnügt. Um nun den ersten Fehler zu vermeiden, werden bei dem verbesserten Instrumente die Platten durch eine starke Feder zusammengedrückt, so dafs sie sich nicht von selbst von einander entfernen können. Diese Feder umfafst das Gewinde und drückt die beiden Platten zusammen. Will man sie von einander entfernen, so geschieht dieses durch die Schraube mit dem Anschlage, man bringt dann eine dünne und schmale Platte dazwischen, und läfst die Schraube wiederum nach, damit die Feder die beiden Platten zusammendrücke, welche dann nur um die Dicke der dazwischen gelegten Platten von einander abstehen, also wenn man dieselbe schmale Platte nimmt, immer in derselben Entfernung. Auf diese Weise ist der erste Fehler gehoben, die Entfernung der Arme von einander bei irgend einer Erschütterung, und auch der zweite, indem die Entfernung nicht durch die Drehungen der Schraube, sondern die zwischengelegten Platten bestimmt wird.

Auch habe ich jetzt die Skale an den Armen selbst befestigen lassen. Zwar hat man dann mit zwei Oberflächen des Flüssigen zu thun, und da das Flüssige an dem Festen aufsteigt, so sind die Stellen schwer zu fin-

den, wo man anfangen oder aufhören soll zu zählen. Aber die Fehler compensiren sich bei zwei Oberflächen besser, und man kann bei der Befestigung der Skale an den Armen die Höhen des Flüssigen selbst angeben, statt daſs man sich sonst mit Verhältniſszahlen begnügen muſs.

Einer Vorsicht muſs ich noch erwähnen, die man bei Versuchen dieser Art nicht zu vergessen hat. Man pflegt nämlich den Metallplatten, wie auch dem Glase eine Politur mit Oel, Fett u. dergl. zu geben. Eine äuſserst dünne Haut bleibt davon zurück, und macht lange, daſs Wasser nicht die gehörige Höhe zwischen den Platten erreicht. Dieses war bei meinen vorigen Versuchen der Fall. Wiederholtes Eintauchen in starke kaustische Kalilauge, so wie in concentrirte Schwefelsäure befreien die Platten allein davon.

Mit diesem verbesserten Instrument und mit der gedachten Vorsicht sind nun wiederholte Versuche angestellt und aus den verschiedenen Angaben das Mittel genommen worden. Die Temperatur war 12 bis 15° R.

Die Resultate sind folgende.

I. *Glasplatten*, parallel, in einer Entfernuug von 0,4 Linien. Höhe der Säulen, in welcher die Flüssigen hängen blieben

für destillirtes Wasser	12,5	Lin.
- Spiritus rectificatiss. von 0,835 sp. Gew.	8	-
- Aether sulphuricus von 0,755 sp. Gew.	7	-
- rectificirte Schwefelsäure v. 1,845 sp. Gew.	11	-
- reine Salpetersäure von 1,200 sp. Gew.	14	-
- reine Salzsäure von 1,115 sp. Gew.	14	-
- Liquor Kali caust. von 1,335 sp. Gew.	8	-
- Liquor Kali acet. von 1,145 sp. Gew.	9,5	-

II. *Kupferplatten*, in derselben Entfernung von 0,4 Lin. Die Flüssigen hatten das vorhin angezeigte specif. Gewicht. Höhe

für destillirtes Wasser	13	Lin.
- Spiritus vini rectificatiss.	10	-

für Aether sulphuricus	10	Lin.
- rectificirte Schwefelsäure	11	-
- reine Salzsäure	14	-
- Liquor Kali caust.	10,5	-
- Liquor Kali acet.	11,5	-

Salpetersäure wurde wegen zu starker Einwirkung auf die Platten nicht angewendet.

III. *Zinkplatten.* Entfernung wie vorher. Höhe

für destillirtes Wasser	13	Lin.
- Spiritus vini rectificatiss.	9,5	-
- Aether sulphuricus	8,5	-
- rectificirte Schwefelsäure	15	-
- Liquor Kali caust.	8	-
- Liquor Kali acet.	10	-

Salpeter- und Salzsäure wurden wegen des Angreifens der Platten nicht versucht. Die Schwefelsäure wirkte zwar von Aufsen auf die Platten, aber gar nicht in dem engen Raume zwischen den Platten. — Aus Kupfer- und Zinkplatten zusammengelöthete Platten gaben für Wasser keinen Unterschied in dieser Entfernung, wenn ich die Zinkplatten gegen einander kehrte, oder die Kupfer- gegen die Zinkplatte. Auch war es einerlei, ob die Platten in leitender Verbindung waren oder nicht.

IV. Holzplatten mit Talg getränkt, in der vorigen Entfernung. Höhe

für destillirtes Wasser	8,5	Lin.
- Spiritus vini rectificatiss.	8,5	-
- Aether sulph.	7	-

Die übrigen flüssigen Stoffe griffen die dünne Talgschicht zu sehr an.

Wir können nun annehmen, dafs die Höhen sich verhalten gerade wie die Anziehungen, und umgekehrt wie die specifischen Gewichte. Folglich verhalten sich die Anziehungen, wie die Höhen multiplicirt in die specifischen Gewichte. So berechnet ist die *Anziehung* zum *Glase*

für destillirtes Wasser	=12,5	Lin.
- Spiritus vini rectificatissimus	= 6,7	-
- Aether sulphuricus	= 5,3	-
- rectificirte Schwefelsäure	=20,3	-
- reine Salpetersäure	=16,8	-
- reine Salzsäure	=15,6	-
- Liquor Kali caustici	=10,6	-
- Liquor Kali acetici	=10,6	-

Und die *Anziehung* zum *Kupfer*

für destillirtes Wasser	=13	Lin.
- Spiritus vini rectificatissimus	= 8,3	-
- Aether sulphuricus	= 7,5	-
- rectificirte Schwefelsäure	=20,3	-
- reine Salzsäure	=15,6	-
- Liquor Kali caustici	=14	-
- Liquor Kali acetici	=13,1	-

Die *Anziehung* zum *Zink*

für destillirtes Wasser	=13	Lin.
- Spiritus vini rectificatissimus	= 7,9	-
- Aether sulphuricus	= 6,4	-
- rectificirte Schwefelsäure	=27,6	-
- Liquor Kali caustici	=10,7	-
- Liquor Kali acetici	=11,4	-

Die *Anziehung* zum *Talge*

für destillirtes Wasser	= 8,5	Lin.
- Spiritus vini rectificatissimus	= 7	-
- Aether sulphuricus	= 5,3	-

Es erhellt aus diesen Versuchen zuerst, daſs die Anziehung auf keine Weise mit dem spec. Gewicht übereinstimmt, wie man auch schon längst anerkannt hat. Also eine allgemeine Anziehung, welche sich verhält wie die Menge der Materie, kann nicht geradezu der Grund der Capillarität seyn. Zwar sind die Anziehungen durchgängig gröſser bei Kupfer als bei Glas, aber keinesweges in irgend einem Verhältnisse mit dem Unterschiede der spec. Gewichte, und wiederum sind sie bei Zink in einigen

Fällen gröfser als bei Glas, in anderen hingegen nicht. Was nun aber besonders dagegen spricht, dafs die allgemeine Anziehung geradezu die Höhen der Flüssigen bestimme, ist die gleiche Höhe, zu welcher sich das Wasser zwischen Kupfer-, Zink- und Glasplatten erhebt. Denn der Unterschied von einer halben Linie ist durchaus für nichts zu achten, wo der Stand der Oberfläche so schwer wie hier zu bestimmen ist.

Dafs eine elektrische Anziehung geradezu das Aufsteigen der Flüssigen bewirke, ist ebenfalls nach diesen Versuchen nicht wahrscheinlich. Wasser steigt zwischen nicht leitenden Glasplatten fast so hoch, als zwischen leitenden Metallplatten, Auch gaben, wie erwähnt, die zusammengelötheten Kupfer- und Zinkplatten keine Unterschiede, man mochte die Zinkplatten gegen einander, oder die Kupfer- gegen die Zinkplatte kehren.

Beim ersten Blicke scheint es, als ob eine Wahlanziehung oder eine chemische Anziehung die Höhen bestimme, zu welchen die Flüssigen steigen; denn höher, als irgend ein anderes Flüssige, stieg die concentrirte Schwefelsäure zwischen den Zinkplatten, indem sie deutlich chemisch wirkte. Auch ist die chemische Verwandtschaft eine so zusammengesetzte Erscheinung, dafs man sich nicht an manche Anomalien stofsen dürfte. Aber jenes Steigen der concentrirten Schwefelsäure zwischen Zinkplatten ist auch das Einzige, was für Einwirkung von Wahlanziehung spricht, und doch könnten gar wohl kleine sich eben entwickelnde, aber noch nicht sichtbare Luftblasen dieses Aufsteigen hervorgebracht haben. Denn es ist kaum glaublich, dafs die Anziehung des Wassers zum Glase nicht gröfser seyn sollte, als zum Kupfer oder Zink, die Anziehung der Salzsäure nicht gröfser zum Kupfer als zum Glase, und noch mehr die Anziehung des kaustischen Kalis nicht gröfser zum Glase als zum Kupfer oder Zink, ja sogar zum Kupfer viel gröfser als zum Zink

Betrachtet man die Zahlen, welche die Anziehungen in diesen Versuchen bezeichnen, so fällt es auf, dafs die Reihe derselben für die verschiedenen Platten auf gleiche Weise fortgeht. Die Säuren werden am stärksten gezogen, darauf folgt Wasser, dann kaustisches Kali und Kali aceticum, zuletzt kommen Weingeist und Aether. Dieses gilt für Glasplatten, Kupferplatten und Zinkplatten, ja sogar werden Weingeist und Aether weniger von Holzplatten mit Talg getränkt angezogen als Wasser. Der Grund dieser Erscheinung ist also in dem verschiedenen Zustande der flüssigen Körper zu suchen, und da weder die allgemeine Anziehung oder das specifische Gewicht, noch besondere Anziehung oder die chemische Wahlanziehung die Verschiedenheit bedingt, so kommen wir zu einer Verschiedenheit des Zustandes, die nicht zu übersehen ist, nämlich die Verschiedenheit der Cohäsion. Dafs sie durchaus nicht mit dem specifischen Gewicht übereinstimme, lehren unzählige Erfahrungen. Die von mir oft dargestellte Theorie der Flüssigkeit zeigt nun aber auch, dafs sie durchaus mit der Flüssigkeit übereinstimme. Nicht die geringe Anziehung der Theilchen zu einander bestimmt die Flüssigkeit, sondern die Gleichheit dieser Anziehung, und ein Körper kann bei einer grofsen Cohäsion schon flüssig seyn. Weingeist und Aether, als den Oelen ähnliche Stoffe, mögen wohl eine gröfsere Cohäsion haben als Wasser, und dieses eine gröfsere als die Säuren, wo ein Stoff mit dem Wasser verbunden ist, der ein stetes Bestreben zur Ausdehnung hat. So ist es auch nicht zu verwundern, dafs Kali causticum und aceticum zwischen Wasser und Weingeist stehen. Es sind also drei Gröfsen, welche die Höhe der flüssigen Körper in Haarröhrchen bestimmen, erstlich die wechselseitige Anziehung der festen zu den flüssigen, zweitens das specifische Gewicht und drittens die Cohäsion der letzteren. Das specifische Gewicht und die Cohäsion wirken

der Anziehung entgegen, und vermindern die Höhe, welche durch die erste vermehrt wird.

Man könnte umgekehrt schliefsen: Wenn, wie leicht zu erweisen ist, Flüssigkeit nicht in der Cohäsion, sondern in der Gleichheit der Anziehung der Theilchen besteht, die Cohäsion also in einem flüssigen Körper bedeutend seyn kann, ohne die Flüssigkeit zu vermindern, so mufs sie auf die Höhe des Flüssigen in engen Röhren eine Wirkung äufsern.

So wird Vieles klar, wenn man einen richtigen Begriff von der Flüssigkeit zum Grunde legt [1]).

LXXXIX. *Beobachtungen über die nächtliche Strahlung, angestellt in den Cordilleren Neu-Granada's von Hrn. Boussingault.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. LII p.* 260.)

Wenn bei Nacht die Atmosphäre ruhig und der Himmel heiter ist, erkalten die irdischen Körper bald bis unter die Temperatur der umgebenden Luft. Bekanntlich ist es diese vollkommen erwiesene Thatsache, auf welche Wells seine schöne Erklärung der Phänomene des Thaus gegründet hat. Bei den Versuchen, die er unter-

1) Der Güte des Hrn. Verfassers verdanke ich die Ansicht des vorhin beschriebenen Instruments, welches, nach der neueren Verbesserung, unstreitig eines der zweckmäfsigsten zur Beobachtung und Messung der Capillaritätserscheinungen ist. Bei Einsetzung der Glasplatten übersieht man natürlich die ganze Gestalt der Oberfläche, welche die Flüssigkeit, z. B. Wasser, zwischen parallelen Ebenen annimmt; man kann sich dann durch den Augenschein überzeugen, dafs diese Oberfläche, senkrecht gegen die Platten concav, parallel mit denselben aber convex ist, also die Form einer convexen Rinne besitzt, deren Scheitelpunkt auf der Mittellinie der Platten liegt. *P.*

nahm, um die Stärke der nächtlichen Erkaltung zu erweisen, fand er, dafs ein auf den Rasen gelegtes Thermometer unter günstigen Umständen für die Strahlung 4°, 5°, 6° und selbst 7° C. weniger zeigte, als ein Thermometer, das 1^m,2 über dem Boden befestigt war. Diese Versuche wurden in Europa und im Niveau des Meeres angestellt; von ähnlichen Versuchen unter den Tropen kenne ich nur die des Kapitain Sabine, welcher während seines Aufenthalts zu Jamaica Gelegenheit hatte, in einer Höhe von 1219 Metern zu beobachten. Die von diesem gelehrten Beobachter aufgezeichnete Temperaturerniedrigung geht von 5° bis 10° C. Auf meinen Reisen in den Cordilleren machte ich einige Beobachtungen in der Absicht, die Stärke der nächtlichen Strahlung in verschiedenen Höhen zu bestimmen; die Beobachtungen sind nicht zahlreich, weil die Gelegenheit zu ihrer Anstellung in einem waldigen und bergigen Lande, wo der Himmel oft mit Wolken bedeckt ist, sich nur selten darbietet.

Ich beobachtete auf folgende Weise. Ein Thermometer mit kleiner Kugel und einer Elfenbeinskale wurde auf den Rasen gelegt, und ein ähnliches Thermometer 1^m,6 über der Grasfläche aufgehängt. Ich beobachtete nur, wenn der Himmel heiter und die Luft ruhig oder sehr wenig bewegt war. Ich will nun die von mir gemachten Beobachtungen anführen.

Beobachtungsort.	Meereshöhe desselb. Meter.	Beobachtungszeit.	Thermometer.		Unterschied.
			Ueber dem Boden.	Auf dem Rasen.	
Vega de Zupia	1225	August 8 Uhr . . .	21°,1 C.	18°,3 C.	2°,8
dito		October 10 Uhr . .	20 ,5	17 ,2	3 ,3
Meierei bei Anserma	1341	Decemb. Sonnenaufgang	18 ,3	15 ,5	2 ,8
Am Bache Perillo, Wald Hervé . . .	1530	Juni Sonnenaufgang .	13 ,3	12 ,2	1 ,1
Meierei Rodeo (Zupia)	1709	November 10 Uhr .	16 ,7	14 ,4	2 ,3
dito		Juli 10 Uhr . . .	17 ,4	14 ,4	3 ,0
Guadualexo, Wald Hervé	1756	Juni Sonnenaufgang .	15	10	5
Riosucio	1818	Januar dito . . .	15 ,5	10 ,5	5
Las Tapias, Wald von Quindiu . . .	2003	Januar 9 Uhr . . .	14 ,1	13 ,3	0 ,8
Meneses, bei Pasto	2508	Juni Sonnenaufgang .	8 ,1	5 ,5	2 ,6
Meierei San José, bei Tunja . . .	2778	August dito . .	8 ,9	2 ,8	6 ,1
Venta de Chamisal	2991	August dito . .	6 ,7	3 ,3	3 ,4
Vetas	3218	August dito . .	6 ,0	0 ,0	6 ,0
Kapelle Guadaloupe, bei Santa-Fé de Bogota	3304	Mai 2 Uhr Morg. .	6 ,7	2 ,0	4 ,7
dito		Mai 3 Uhr dito . .	6 ,1	1 ,5	4 ,6
dito		Mai 5 Uhr dito . .	5 ,5	0 ,5	5 ,0
dito		Mai Sonnenaufgang [1])	5 ,0	0 ,0	5 ,0

1) Auf der Station von Gouadalupe hatte ich Gelegenheit eine sehr sonderbare Thatsache zu beobachten: Holzwerk, das auf den Boden gelegt worden, trocknes Stroh, die Elfenbeinskale, kurz alle *todten* Pflanzensubstanzen waren mit einer Eisrinde überzogen; das Laub einiger Sträucher war dagegen nur mit Thautropfen bekleidet.

Beobachtungsort.	Meereshöhe desselb. Meter.	Beobachtungszeit.	Thermometer.		Unterschied.
			Ueber dem Boden.	Auf dem Rasen.	
Pantano de Vargas (Tolima)	3672	Januar Sonnenaufgang	4°,4 C.	– 1°,1 C.	5°,5 C.
Meierei auf dem Antisana	4072	Juli dito . .	0 ,5	(1)	
Azufral de Tolima	4119	Januar dito . .	– 1 ,1	– 2,1	1 ,0
Zwischen Rucupichincha und Guaguapichincha, bei Quito	4600	Juli dito . .	+ 1 ,7	0 ,0	1 ,7

1) Ich vergafs das untere Thermometer zu beobachten. Das Wasser in der Nachbarschaft des Hauses war stark gefroren.

Nach den Erkundigungen, die ich habe einziehen können, scheint es zwischen den Wendekreisen auf den Cordilleren unterhalb der Meereshöhe von 2000 Meter nur selten zu frieren; indeſs treten gewisse Umstände ein, welche die nächtliche Erkaltung dermaſsen begünstigen, daſs es wirklich unmöglich ist in dieser Beziehung eine Gränze festzustellen. Es dürfen z. B. nur auf mehre bedeckte Tage sternhelle Nächte folgen, und die durch die Strahlung erzeugte Kälte wird bedeutend verstärkt. Man kann ziemlich allgemein den Satz aufstellen, daſs die kultivirten Hochflächen der Cordilleren, welche so hoch sind, daſs sie eine Mitteltemperatur von 10° bis 14° besitzen, dem Froste ausgesetzt sind. Es geschieht leider nur zu oft, daſs eine Ernte von Weizen, Gerste oder Mais, welche zu den schönsten Hoffnungen berechtigte, in einer Nacht, selbst in einer Stunde durch die Folgen der nächtlichen Strahlung vernichtet wird. In Frankreich werden in den heitern April- und Mainächten die jungen Triebe, Blätter und Knospen roth, gefrieren mit einem Wort. Die Gärtner schreiben bekanntlich dieses Uebel dem Mondlichte zu, und erst in neuerer Zeit hat Hr. Arago gezeigt [1]), daſs es die Folge der nächtlichen Ausstrahlung sey. Es ist bemerkenswerth, daſs in Frankreich die Mitteltemperatur der Monate April und Mai (10° bis 14° C.) genau der Mitteltemperatur der Stationen auf den Cordilleren entspricht, wo man das Gefrieren des Getraides zu befürchten hat. Wenn man erwägt, welcher Schade dem Landmanne aus dem Frost erwächst, der durch die Strahlung in heiteren Nächten veranlaſst wird, so kann man fragen, ob nicht die Wissenschaft, welche die Bedingungen zu diesem Phänomen sowohl festgesetzt hat, auch ein practisches Mittel angeben könnte, die bestellten Felder gegen die nächtliche Strahlung zu schützen. Ich will hier eine Methode kennen lehren, die ein acker-

1) Diese Annal. Bd. XXVIII S. 214 Anmerk.

autreibendes Volk erdacht und mit dem besten Erfolg ngewandt hat.

Die Eingebornen von Ober-Peru, welche die hohen 'lächen von Cosco bewohnen, sind mehr als irgend ein nderes Volk der Gefahr ausgesetzt, ihre Ernten durch ie nächtliche Strahlung zu verlieren. Die Incas hatten ollkommen die Bedingungen festgestellt, unter welchen in Frost während der Nacht zu besorgen stehe; sie hat-en eingesehen, dafs es nur friere, wenn der Himmel hei-er und die Luft ruhig sey; da sie nun wufsten, dafs die nwesenheit von Wolken den Frost verhindere, so ge-iethen sie auf den Gedanken, ihre Felder durch Erzeu-ung von gewissermafsen künstlichen Wolken gegen die Kälte der Nächte zu schützen. Liefs die Nacht einen 'rost voraussehen, d. h. funkelten die Sterne lebhaft und var die Luft wenig bewegt, so setzten sie feuchtes Stroh der Dünger in Brand, um Rauch zu erzeugen und da-iit die Durchsichtigkeit der Atmosphäre zu trüben, von er sie so viel zu fürchten hatten. Man begreift, wie eicht es seyn müsse, die Durchsichtigkeit einer ruhigen uft durch Rauch zu trüben; ganz anders würde es sich estalten, wenn ein Wind wehte; allein dann würde die Iaafsregel schon an sich überflüssig seyn, weil in einer urch Wind bewegten Luft kein Frost durch nächtliche trahlung zu besorgen steht.

Ich zweifle gar nicht, dafs diefs Verfahren auf die ultivirten Flächen von Bogota oder Quito anwendbar ey, und ich will es den Agronomen zur Entscheidung nheimstellen, ob es nicht in gewissen Fällen vortheil-aft seyn könnte, das Beispiel der Indianer von Cosco achzuahmen.

Die oben erwähnte Methode der Indianer ist schon on dem Inca Garcilaso de la Vega in seinem Werke *'omentarios reales del Peru* beschrieben. Garcilaso 'ar in der Hauptstadt von Cosco geboren, und in sei-er Kindheit sah er manchmal die Indianer Rauch ma-

chen, um ihre Maisfelder gegen Frost zu schützen. Ich kann diese Notiz über die nächtliche Strahlung nicht besser schliefsen, als dafs ich die wahrhaft merkwürdigen Worte des Geschichtschreibers der Eroberung von Amerika übersetze.

»Wenn die Indianer den Himmel bei eintretender Nacht rein und wolkenleer sehen, und dem gemäfs Frost befürchten, setzen sie ihren Dünger in Brand, um Rauch zu machen, und jeder von ihnen insbesondere sucht Rauch auf seinem Hofe zu machen, weil, sagen sie, der Rauch den Frost abhält, indem er, wie die Wolken, den Dienst einer Decke verrichtet, die verhindert, dafs es friere. Was ich hier erzähle, sah ich in Cosco anwenden. Ob die Indianer es noch heut zu Tage anwenden, weifs ich nicht. Ich weifs auch nicht mehr, ob es wahr oder unwahr sey, dafs der Rauch den Frost verhindere, denn ich war damals noch zu sehr Kind, als dafs ich die Dinge, welche ich die Indianer vornehmen sah, hätte zu ergründen suchen sollen [1]).«

XC. *Vermischte Notizen.*

1) *Chromsaures Kali.* — Nach den Erfahrungen des Professor Jacobson zu Kopenhagen soll unter allen Metallsalzen das (doppelt) chromsaure Kali am ausgezeichnetsten die Fähigkeit besitzen, die mit seiner Lösung getränkten und wieder getrockneten organischen Substanzen (Leinwand, Hanf, Kattun, Papier), nach ihrer Anzündung, zu einem raschen zunderartigem Verglimmen geeignet zu machen. Er hält daher diefs Salz für sehr zweckmäfsig zur Bereitung der Moxas. Auch

1) Schon Plinius spricht von der guten Wirkung des Rauchs zur Verhinderung des nächtlichen Gefrierens (Anmerk. der Redaction der *Ann. de chim. et de phys.*).

zur Aufbewahrung anatomischer Präparate findet er es sehr brauchbar. (Jameson's Journ. 1833, No. 29 p. 157.)

2) *Chromsaures Chromchlorid.* — Unter den Eigenschaften der Flüssigkeit, von welcher H. Rose gezeigt hat, dafs sie eine Verbindung von *Chromchlorid* und *Chromsäure* ist (Annalen, Bd. XXVII S. 570) führt Thomson in seiner Abhandlung über einige Chromverbindungen (*Philosophical Transact. f.* 1827, *p.* 159) folgende auf, die, sind sie richtig angegeben, auch jetzt noch Interesse haben. Terpenthinöl in diese Flüssigkeit getröpfelt, erhitzt sich, fängt Feuer und brennt mit einer lebhaften Flamme, blauer wie gewöhnlich. Olivenöl und Holzgeist wirken heftig ein, unter starker Erhitzung und Aufbrausung, aber ohne Feuererscheinung. Alkohol von 0,84 spec. Gewicht wird dagegen entzündet, brennt aber ruhig mit schön bläulichweifser Flamme. Schwefelblumen mit der rothen Flüssigkeit betröpfelt, geben zu einer heftigen Wirkung Anlafs; in einigen Secunden fangen sie Feuer und brennen mit schön rother Flamme. Phosphor hat durchaus keine Wirkung; brennender erlischt gar in dem Oxychlorid. Jod, Indigo und Kohlenpulver sind gleichfalls ohne Wirkung. Kampher schwillt nach einigen Minuten zu dem Mehrfachen seines Volums auf, verliert Geruch und Consistenz und wird braun. Eisessig hat keine Wirkung. Mit Ammoniakgas dagegen giebt das Oxychlorid eine glänzende Feuererscheinung, wobei letzteres sich zu einer dunkelbraunen Masse verdickt, die noch einige Zeit glühend bleibt.

3) *Diamanten-Ausbeute in Brasilien.* Zufolge einer Bestimmung des Hrn. v. Eschwege (dessen *Pluto brasiliensis*, 1833, *p.* 400) betrug die Diamanten-Ausbeute in Brasilien von 1730 bis 1822 (von 1730 bis 1740 nach ungefährer Schätzung, von da ab nach sicheren Angaben) 2 983 691 $\frac{3}{4}$ Karat, welche, im Mittel, das Karat zu 8000 Reis gerechnet, einen Werth von 59 673 835 Cruzados oder 39 782 556 $\frac{2}{3}$ preufs. Thaler besafs. Der

Gewinn der Krone hieran belief sich innerhalb der 93 Jahre auf 6 213 343 916 Reis oder 10 355 573$\frac{1}{3}$ preuſs. Thaler, war also verhältniſsmäſsig ein sehr mäſsiger, was zum Theil dem in neuer Zeit, besonders seit 1801, sehr ausgedehnten Schleichhandel zugeschrieben werden muſs.

4) *Diamanten im Ural.* — Durch welche Veranlassung und zu welcher Zeit der erste Diamant am Ural aufgefunden worden, ist den Lesern im Bd. XX S. 524 dieser Annalen mitgetheilt. Ueber das weitere Vorkommen dieses Edelsteins daselbst giebt eine Note Auskunft, welche der russische Finanzminister, Graf Cancrin, der geologischen Gesellschaft zu Paris, auf deren Ersuchen, durch Hrn. von Teploff hat zustellen lassen. Aus dieser geht hervor, daſs man in der Nähe des auf den Gütern der Gräfin Polier liegenden Hüttenwerks Bissersk (am Flusse gleiches Namens, der mittelst der Koiwa und Tschussowaja in die Kama flieſst, am Westabhange des Urals, im Gouvernement Perm) von 1829, dem Jahre der Entdeckung des ersten Diamanten, bis zum Juli 1833 im Ganzen siebenunddreiſsig Diamanten gefunden habe, sämmtlich von guter Qualität, und einen unter ihnen von drei Viertel Karat Gewicht. Es muſs dabei bemerkt werden, daſs man vom Jahre 1830 an nur diejenigen sammelte, welche sich gelegentlich mit dem Waschgolde fanden, da Wäschen, eigends auf Diamanten angestellt, sich zu kostspielig erwiesen. Im J. 1831 hat man auch auf der Hauptkette des Urals, 15 Werste von Ekaterinenburg, auf den Gütern des Hrn. Medjer zwei Diamanten entdeckt, von denen einer fünf Achtel Karat wog. (*Bulletin de la Société Géologique, T. IV. p.* 100.)

1834. ANNALEN №. 39.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

XCI. *Ueber das Verhältnifs des Augits zur Hornblende;*

von Gustav Rose.

Seitdem ich zuerst in den Grünsteinen vom Ural Krystalle gefunden hatte, welche bei der äufsern Form des Augits nur die Spaltungsflächen der Hornblende hatten, und die ich, um sie kurz bezeichnen zu können, *Uralit* zu nennen vorgeschlagen hatte (diese Annal. Bd. XXII S. 321), war ich bemüht gewesen, dergleichen Uralitkrystalle auch in Gebirgssteinen anderer Länder aufzufinden, um vielleicht aus ihrem Vorkommen Aufschlüsse über ihre Bildung oder ihren Zusammenhang mit dem Augite zu erhalten. Ich hatte auch seitdem gefunden, dafs das Vorkommen des Uralits keinesweges auf den Ural allein beschränkt sey, sondern dafs er sich noch in manchen andern Gegenden, theils unter den nämlichen, theils unter andern Verhältnissen finde, und hatte den Uralit dieser andern Fundorte in einem Nachtrage zu der eben erwähnten Abhandlung (diese Annal. Bd. XXVII S. 97) beschrieben. Die hier angegebenen Gegenden waren:

1) *Tyrol*, wo der Uralit in eingewachsenen Krystallen in Grünstein, wie im Ural, an mehreren Orten vorkommt, am deutlichsten und von fast vollkommener Aehnlichkeit mit dem Grünsteine von Cavelliuski im Ural, an den Ufern des Travignolo bei Predazzo, undeutlicher in dem sogenannten Antophyllitfels von Clausen in Tyrol.

2) *Mysore* in Ostindien, wo der Uralit auch in einem Grünsteine vorkommt.

3) *Arendal* in Norwegen, wo der Uralit in aufgewachsenen Krystallen vorkommt.

Ich kann jetzt die Zahl der Fundorte noch mit einem neuen vermehren, da ich gefunden habe, daſs auch der sogenannte *Smaragdit* aus Corsica, welcher in Krystallen oder krystallinischen Körnern in Saussurit eingewachsen ist, und mit demselben die bekannte Gebirgsart bildet, welche den Namen Verde di Corsica führt, nichts anderes als Uralit ist. Schon Haidinger hatte gezeigt [1]), daſs der Smaragdit dieses Fundortes weder ein eigenthümliches Mineral, noch eine Abänderung des Diallags sey, zu welchem ihn Haüy unter dem Namen Diallage verte gezählt hatte, sondern daſs er zur Hornblende gerechnet werden müsse. Er schloſs dieſs aus den zwei vorhandenen Spaltungsflächen, die er bei dem Smaragdite dieses Fundortes beobachtete, und die, wenn auch nicht sehr vollkommen, doch von der Art sind, daſs man den Winkel von 124°, den sie mit einander bilden, wenigstens annähernd mit dem Reflexionsgoniometer messen kann. Ueber die Form dieser Hornblende giebt Haidinger nichts näheres an, auch war dieſs damals von keinem Interesse. Die Krystalle sind eingewachsen, und lassen sich aus dem umgebenden Saussurit nicht herauslösen, doch kann man aus der Gestalt gewisser Durchschnitte, die man auf den Bruchflächen des Gesteins nicht selten erhält, folgern, daſs sie die äuſsere Form des Augits haben, und sie daher Uralit seyen. Sind nämlich die Krystalle beim Zerschlagen des Gesteines parallel einer Spaltungsfläche zersprungen, so bilden sie unsymmetrische Sechsecke von denselben Winkeln, wie die Uralitkrystalle in den Grünsteinen von Cavellinski und Mostowaja im Ural, wovon man sich auf dieselbe Weise, wie bei diesen überzeugen kann [2]). Die Winkel dieser Sechsecke sind so verschieden von denen, welche eingewachsene Krystalle der Hornblende bilden, wenn

1) Gilbert's Annalen, Bd. LXXV S. 381.

2) Vergl. diese Annal. Bd. XXII S. 331.

sie parallel einer Spaltungsfläche zerspringen, daſs man aus ihnen mit derselben Sicherheit, als ob man die Krystalle herausgenommen hätte, die äuſsere Form bestimmen kann.

Was die Smaragdite anderer Gegenden betrifft, so lässt sich über diese mit weniger Sicherheit urtheilen. Im Saasser-Thal von Monte Rosa kommt der Smaragdit auch in einem Gemenge mit Saussurit vor; er hat, nach Haidinger, hier ebenfalls zwei Spaltungsflächen, die die Winkel der Hornblende haben, ob er aber zum Uralit zu rechnen sey, konnte ich an den Stücken in der Königlichen Sammlung in Berlin nicht sehen, da er nicht regelmäſsig begränzt war, sondern mit unbestimmten Umrissen in dem Saussurit lag.

Verschiedener ist das Gemenge des Smaragdits und des Saussurits vom Bacher in Untersteiermark. Der letztere ist in demselben in geringerer Menge vorhanden, der erstere ist vorwaltend, und auſserdem findet sich darin noch Granat und Cyanit. Der Smaragdit ist an den verschiedenen Stellen von verschiedenem Ansehen, grobkörnig, mehr oder weniger, und schaalig. Die grobkörnigen Partien haben an den verschiedenen Stellen zwei verschiedene Farben, sie sind braun oder lauchgrün bis grasgrün; die körnigen Zusammensetzungsstücke haben aber in beiden Fällen dieselben Spaltungsflächen, sie sind sehr vollkommen und deutlich, und schneiden sich unter Winkeln von 124°. Beide Farben gehen nur wenig in einander über ohne gerade scharf abzuschneiden. — Die weniger grobkörnigen Partien sind grasgrün bis smaragdgrün und ihrer Beschaffenheit nach wenig erkennbar, scheinen aber Augit zu seyn. Dunklere lauchgrüne Körner von Hornblende liegen nicht selten dazwischen. Von der grasgrünen Farbe sind auch der Hauptsache nach die schaaligen Partien. Die Zusammensetzungsstücke sind zuweilen nur sehr dünn, und dann auf den Zusammensetzungsflächen nach verschiedenen und durcheinander lau-

fenden Richtungen gestreift; die dickeren Schaalen sind mehr oder weniger deutlich spaltbar, von der Zusammensetzungsfläche aus hat man nach der einen Seite hinter einander zwei Spaltungsflächen, die mit der Zusammensetzungsfläche Winkel von ungefähr 152° und 134° machen, nach der entgegengesetzten Seite dieselben; die Spaltungsflächen gehen also parallel einem geschobenen 4seitigen Prisma von 124° und einem anderen von 88°, und die Zusammensetzungsfläche bildet bei dem einen die Abstumpfungsfläche der stumpfen, bei der andern der scharfen Seitenkante. Die einen Spaltungsflächen gehen also parallel dem verticalen Prisma der Hornblende, die andern parallel dem des Augits. Die Spaltungsflächen beider sind aber unterbrochen und spiegeln durchaus nicht gleichmäfsig durch die ganze Masse durch. Die dem einen Prisma angehörigen Spaltungsflächen spiegeln bei der Messung mit dem Reflexionsgoniometer an gewissen Stellen, während die dem andern Prisma angehörigen an andern Stellen spiegeln. Daran, wie auch an den etwas verschiedenen Farben der verschiedenen Stellen, sieht man, dafs das Ganze ein Gemenge ist von Hornblende und Augit. Die aufeinander liegenden Blättchen bestehen zum Theil aus Hornblende, zum Theil aus Augit, aber in der oben angegebenen Lage, so dafs die Spaltungsflächen des Augits und der Hornblende in einer und derselben Richtung liegen, und wenn man auf dem Reflexionsgoniometer die einen Flächen eingestellt hat, die anderen auch zu gleicher Zeit eingestellt sind. Wo das Gemenge am deutlichsten sich darstellt, ist der Augit an Masse vorherrschend, seine Spaltungsflächen sind dann ziemlich vollkommen, und reflectiren die Bilder der Gegenstände deutlich, wenn auch nicht mit ganz bestimmten Umrissen; die Spaltungsflächen der Hornblende dagegen sind viel unvollkommener, haben ein etwas fasriges Ansehen, und denselben seidenartigen Glanz, oder vielmehr nur Schimmer, der auf dem Smaragdite von Corsica, und wenn

gleich in weniger auffallendem Maafse, auch den übrigen Uraliten zukommt. Wo die Hornblende an Masse vorherrscht, ist das Gemenge undeutlicher, der Augit steckt zwischen der Hornblende in einzelnen Streifen und kleinen Partien, und hat viel unvollkommenere Spaltungsflächen, als da wo er mehr herrscht. Man kann die Winkel der Spaltungsflächen nur des Abends bei Licht messen, aber die Bilder einer hellen Flamme sind undeutlich und langgezogen.

Dafs die schaaligen Partien Gemenge von Hornblende und Augit sind, hat schon vor mir Haidinger nachgewiesen [1]), und darin stimme ich mit ihm überein, nur hat dieser ausgezeichnete Beobachter die Art der Verwachsung anders dargestellt als ich. Haidinger behauptet nämlich, dafs die Zusammensetzungsfläche der schaaligen Zusammensetzungsstücke der Hornblende wohl, wie oben angegeben ist, parallel der Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante des verticalen Prisma's ginge, die des Augits dagegen parallel der schiefen Endfläche desselben, die mit der Abstumpfungsfläche der vorderen schärferen Seitenkante des verticalen Prisma's den Winkel von 106° 6' (nach Haüy) bildet. Das ist allerdings die Zusammensetzungsfläche, die sich beim Augit gewöhnlich findet, auch habe ich zwischen den Blättern des Smaragdits zuweilen noch andere bemerkt, die in anderen Richtungen spiegelten, als in den eben beschriebenen Richtungen, und dann sehr lebhaft, aber die Blättchen waren äufserst dünn, und ich habe weder die Lage derselben, noch überhaupt bestimmen können, ob sie Augit oder Hornblende seyen. Es ist möglich, dafs es Augitblättchen in der von Haidinger angegebenen Lage waren, und dafs sie in anderen Stücken deutlicher und gröfser vorkommen. Da Haidinger die Stücke, die er zu seiner Beschreibung benutzt hat, an Ort und Stelle sammelte, so hatte er Gelegenheit, sich auch in dieser Rück-

1) A. a. O. S. 374.

sicht deutliche Exemplare auszusuchen, dafs aber die Verwachsungen von Hornblende und Augit, wie ich sie gegeben habe, vorkommen, geht aus meiner Beschreibung hervor, und diese sind an den Stücken, die ich in der Königlichen Sammlung in Berlin zu untersuchen Gelegenheit hatte, allein nur deutlich.

Aehnliche Gemenge von Augit und Hornblende, wie in dem sogenannten Smaragdit vom Bacher, in welchen beide Substanzen auch auf dieselbe Weise verbunden sind, wie ich sie hier beobachtet habe, kommen aber auch an anderen Orten und noch viel deutlicher vor. Ich bin auf diese Gemenge erst in der neueren Zeit aufmerksam geworden; in meinen früheren Abhandlungen habe ich wohl Verwachsungen von Hornblende und Augit beschrieben, aber doch nur solche, wo kleine Hornblendekrystalle auf gröfseren Augitkrystallen aufgewachsen waren und sie bedeckten. Man sieht diese Verwachsung nirgends deutlicher, als bei der schon früher (diese Ann. Bd. XXII S. 333) erwähnten Druse von grünlichweifsem Augit (Sahlit) von Arendal. Die Krystalle vom Sahlit sind grofs und deutlich, die Flächen des geschobenen 4seitigen Prisma's sind die herrschenden Seitenflächen, die Abstumpfungen der schärferen und stumpferen Seitenkanten treten nur untergeordnet hinzu, an den Enden sind die Krystalle mit den Haüy'schen Flächen *P* und *t* begränzt. Sie werden, wie ich früher angegeben hatte, von kleinen schwärzlichgrünen Hornblendekrystallen bedeckt, die theils so darauf sitzen, dafs ihre Hauptaxen und Abstumpfungsflächen der vorderen (stumpfen) Seitenkanten mit der Hauptaxe und den vorderen (scharfen) Seitenkanten des darunter befindlichen Augitkrystalls parallel sind; theils aber auch in unbestimmten Richtungen auf dem Sahlite liegen. Die ersteren Krystalle sitzen nur auf dem Sahlit, und sind in ihn nicht eingewachsen, lassen sich daher mit einem Messer absprengen ohne einen Eindruck in dem Sahlitkrystall zu hinterlassen. Aufser diesen grün-

lichschwarzen Hornblendekrystallen sitzen über dem Augit noch eine Menge anderer Hornblendekrystalle von lichter grünlichgrauer, zuweilen auch etwas bräunlicher Farbe auf, die sich, ohne zu zerbrechen, nicht absprengen lassen, sondern sich ganz unbestimmt in's Innere des Sahlitkrystalls hineinziehen. Beim Zerschlagen des Sahlitkrystalls sieht man dieſs ganz deutlich. Die Hornblendemasse schneidet ganz scharf an der Augitmasse ab, Farbe und Lage der Spaltungsflächen, die bei beiden sehr deutlich sind, lassen die Substanzen beider auf das Bestimmteste unterscheiden.

Dasselbe ist auch bei dem grünen Augite vom Baikal-See, dem sogenannten Baikalit, der Fall, die schmalen, in diesem Fall weiſsen Hornblendeprismen, die ihn bedecken, lassen sich, ohne Beschädigung des darunter sitzenden Krystalls, nicht abbrechen, und ihre Masse zieht sich auch mehr oder weniger in's Innere hinein. Die ganze Oberfläche der Baikalitkrystalle erscheint meistens wie angefressen, nur wenige von Hornblende freie Stellen haben Glanz, die anderen mit Hornblendeprismen bedeckten Stellen scheinen in allen Richtungen matt, die ausgenommen, in welchen ihre Seitenflächen liegen.

Am interessantesten in dieser Rücksicht sind aber die grünlichschwarzen Augitkrystalle von Arendal. Diese Krystalle haben in den verschiedenen Drusen, wie man sie in den Sammlungen sieht, gewöhnlich ein sehr verschiedenes Ansehen, die einen haben vollkommen glänzende und glatte Flächen, andere sind stellenweise matt, und hier mit kleinen Hornblendekrystallen bedeckt, und noch andere sind durch die aufsitzenden Hornblendekrystalle ganz drusig geworden; sie glänzen nur in der Richtung der Seitenflächen der kleinen Hornblendeprismen, auch in der Richtung der Abstumpfungsflächen der vorderen Seitenkanten, denn diese Flächen finden sich noch bei den kleinen Hornblendekrystallen; in der Richtung der Seitenflächen des geschobenen 4seitigen Prisma's, wie auch

der Abstumpfungsflächen der stumpfen Seitenkanten dagegen, sieht man keine Spur von Glanz. Diese Flächen sind selbst eigentlich gar nicht da und entstehen nur scheinbar, die Flächen des geschobenen Prisma dadurch, dafs an ihren Stellen die bedeckenden kleinen Hornblendeprismen mit den scharfen Seitenkanten von der Mitte nach den Seiten des Augits so zurücktreten, dafs die scharfen Seitenkanten der Hornblendeprismen sämmtlich in der Ebene der Seitenflächen des geschobenen Prisma's liegen, die Abstumpfungen der stumpfen Seitenkanten dadurch, dafs an ihren Stellen die scharfen Seitenkanten der bedeckenden Hornblendeeprismen alle in einer Ebene liegen, die der Abstumpfung der stumpfen Seitenkante des Augits parallel ist.

Im Innern haben die äufserlich glänzenden Augitkrystalle die gewöhnlichen Spaltungsflächen des Augits, und von der gewöhnlichen Vollkommenheit, bei den äufserlich gefleckten oder stellenweise mit kleinen Hornblendeprismen bedeckten Krystallen sieht man beim Zerschlagen, dafs sich die Hornblendemasse mehr oder weniger in's Innere zieht, sie zeichnet sich vor der Augitmasse durch etwas dunklere Farbe aus, und ist schon daran zu erkennen, besser noch wenn man die Spaltungsflächen bei einem hellen Lichte spiegeln läfst; oft sind es nur wenige Hornblendestreifen, die bis in's Innere gedrungen sind, zuweilen ist aber das Innere fast ganz mit Hornblendemasse erfüllt. In den äufserlich ganz drusigen Krystallen sieht man dagegen von den Spaltungsflächen nach dem geschobenen 4seitigen Prisma des Augits nicht die geringste Spur, man findet nur die Spaltungsflächen der Hornblende; sie haben ein fasriges Ansehen, wie die der in den Grünsteinen eingewachsenen Uralitkrystalle, sind aber durch Reflexion eines Lichtes recht gut zu messen. Diese Krystalle sind innerlich auch oft mit eisenhaltigen Kalkspath gefüllt und brausen beim Betröpfeln mit Säuren; oft ist dieser zersetzt, und statt seiner sind Höhlun-

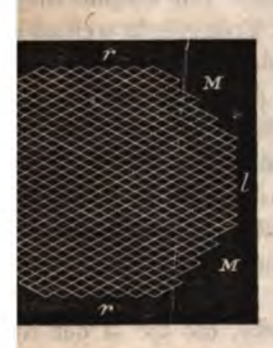
gen entstanden, die nur zum Theil mit Eisenocher ausgefüllt sind; andere bilden aber im Innern eine vollkommen homogene Hornblendemasse, wo man weder durch Unterschied in der Farbe noch durch Spiegelung die geringste Spur von Augitmasse sehen kann.

Dieser vollkommene Uebergang, den man bei dem Augit von Arendal beobachten kann, von den äufserlich glänzenden Krystallen, die im Innern nicht die geringste Spur von Hornblendemasse enthalten, bis zu den äufserlich drusigen Krystallen, die im Innern nicht die geringste wahrnehmbare Spur von Augit enthalten, wenn gleich sie äufserlich die Form des Augits haben, macht die Vorstellung einer Verwachsung von Augit und Hornblendemasse, die man besonders bei Betrachtung des eben beschriebenen Sahlites von Arendal haben konnte, wenig wahrscheinlich. Man müfste annehmen, dafs die drusigen Krystalle doch noch im Innern etwas Augitmasse enthielten, sieht aber nicht ein, wie diese, in jedem Fall doch nur sehr geringe Menge die Ursache hat seyn können, dafs das Ganze ihre Form hat annehmen können. Vielmehr drängt sich dem Beobachter der Gedanke auf, dafs dieser ganze Uebergang bei den Krystallen von Arendal durch allmälige Umänderung der Masse des Augits in die der Hornblende hervorgebracht sey. Wenn man sich aber genöthigt sieht, wegen des vollkommenen Uebergangs, die aufgewachsenen Uralkrystalle von Arendal für umgeänderte Augitkrystalle zu halten, so ist man auch gezwungen den eingewachsenen Krystallen vom Ural und den übrigen Gegenden eine gleiche Entstehung zuzuschreiben. Die Uralite von Mostowaja und Cavellinski im Ural, von Predazzo in Tyrol und Mysore in Ostindien sind in diesem Falle vollständig umgeändert, die in den Grünstein von Muldakajewsk im Ural eingewachsenen Krystalle, welche einen Kern von grasgrünem Augit, äufserlich aber eine schwärzlichgrüne Hülle von Uralit enthalten, nur unvollständig umgeändert. Gewöhnlich sind die

kleineren Krystalle in diesem Grünsteine schon völlig umgeändert, und nur die gröfseren haben im innern noch einen unversehrten Kern. Aber auch in den meist völlig unversehrten grasgrünen Augitkrystallen von Nicolajewsk im Ural habe ich bei einzelnen Krystallen beim Zerschlagen im Innern schon einzelne Stellen von Hornblende gefunden, die, da man sonst in der ganzen Masse des Grünsteins keine Hornblende entdecken kann, doch für eine anfangende Umänderung halten mufs, so dafs also dieselbe nicht immer so regelmäfsig von aufsen nach innen vor sich gegangen ist, sondern oft auch, vielleicht durch kleine Risse und Spalten begünstigt, wie man diefs an den Krystallen von Arendal ganz deutlich wahrnehmen kann, stellenweise schnell in's Innere gedrungen ist. Dafs man bei den Grünsteinen, in welchen Augit vorkommt, Hornblende nie anders als im Zustande des Uralites eingewachsen findet, ist aber ebenfalls ein Umstand, der für die Umänderung des Augits in Uralit sehr spricht.

Bemerkenswerth wäre freilich bei dieser Erklärungsweise die grofse Regelmäfsigkeit, mit welcher diese Umänderung erfolgt ist. Sind die Uralitkrystalle in der That in Hornblende veränderte Augitkrystalle oder Afterkrystalle der Hornblende, so sind sie das erste Beispiel, dafs die Afterkrystalle Spaltungsflächen haben. Gewöhnlich besteht das Innere der Afterkrystalle in einer mehr oder weniger grobkörnigen bis dichten, oder aus einer fasri-Masse; die fasrigen Individuen stehen entweder senkrecht auf den äufseren Flächen des Afterkrystalls, wie bei dem geschmolzenen Zucker, wenn er sich in krystallisirten umgeändert hat, oder bilden büschelförmige Aggregate, die von aufsen nach innen gewachsen sind, wie bei den Afterkrystallen des Malachits, in der Form der Kupferlasur. Vielleicht bestehen aber auch die Uralitkrystalle aus fasrigen Individuen, die nur nicht, wie gewöhnlich, rechtwinklig oder schiefwinklig in Büscheln zusammengruppirt, von aufsen nach innen gewachsen sind, sondern

nder und der Hauptaxe des Augitkrystalls pa-
:n, und aufserdem noch die bestimmte Lage
Augitkrystall haben, dafs die Abstumpfungs-
r vorderen (stumpfen) Seitenkante der Abstum-
e der vorderen (scharfen) Seitenkante des Au-
el ist. Das auffallend fasrige Ansehen und der
e Schimmer, welchen die Spaltungsflächen des
igen, und das drusige Ansehen, welches den
senen Uralitkrystallen eigen ist, machen diese
ohl wahrscheinlich. Die regelmäfsige Gruppi-
fasrigen Individuen kann durch die Spaltbarkeit
parallel den Flächen seines verticalen Prisma's
Abstumpfungsflächen seiner scharfen und stum-
en veranlafst, und durch die grofse Aehnlich-
r Form zwischen Hornblende und Augit begün-
Die fasrigen Individuen haben also Lagen angenommen, wie die sich durchschneidenden Linien der nebenstehenden Figur, die einen horizotalen Durchschnitt durch einen Uralitkrystall darstellt, bei welchen *M* die Flächen des verticalen Prisma's, *r* und *l* die Abstumpfungsflächen der scharfen und stumpfen Seitenkanten



allel den Lagen, in welchen die fasrigen Horn-
ividuen aufeinander liegen, sind dieselben auch
die Spaltungsfläche des einen Individuums liegt
rtsetzung der Spaltungsfläche des anderen Indi-
und so mag die ganze Spaltbarkeit des ganzen
rten Krystalls entstanden seyn.

bei bleibt nun noch eine besondere Frage, ob
: Umänderung die chemische Zusammensetzung

des Augits sich verändert oder nicht, ob man also Hornblende und Augit für zwei dimorphe Substanzen, wie Arragonit und Kalkspath, oder vielleicht richtiger noch, wie Granat und Vesuvian, oder nur für zwei sehr ähnlich zusammengesetzte, wie etwa Malachit und Kupferlasur anzusehen hat. Ich habe die Frage über die chemische Zusammensetzung des Augits und der Hornblende schon früher erörtert. Die chemische Zusammensetzung beider Substanzen ist sich allerdings sehr ähnlich, aber nach unserer Kenntnifs nicht gleich zu setzen. Da wir indessen nicht im Stande seyn werden weder für den Augit noch für die Hornblende allgemein gültige Formeln aufzustellen, die aufgestellten Formeln immer nur für gewisse Fälle gültig sind, nicht aber auf die ganzen Gattungen passen, so wäre es wohl möglich, dafs gröfsere Reihen von Analysen uns doch noch auf eine für beide Gattungen gültige Formel führen könnten. Die Umänderung der weifsen Hornblende oder des Tremolits in weifsen Augit oder Diopsit durch blofse Schmelzung [1]) spricht allerdings für die gleiche Zusammensetzung des Augits und der Hornblende; aber ehe man nicht bewiesen hat, dafs bei der Schmelzung der Hornblende in der That keine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung, sey es durch Ausscheidung einzelner Bestandtheile oder sonst irgend einen Umstand, vor sich geht, kann man diesen Beweis nicht für entscheidend halten.

Die verschiedene Farbe, die die in den Augit eingewachsenen Hornblendetheile gewöhnlich, wenn auch nur in geringem Maafse zeigen, welche also nach meiner Erklärung der Augit bei der Umänderung in Hornblende annimmt, deutet doch auf eine Umänderung der Masse, wodurch die Umänderung der Structur von Augit in Hornblende hervorgebracht wird. Diese Umänderung mag vielleicht darin bestanden haben, dafs sich das in den Augiten enthaltene Eisenoxydul höher oxydirte; durch diese

1) Diese Annal. Bd. XXII S. 338.

höhere Oxydation des Eisens entsteht ein geringeres Verhältnifs der Kieselsäure zu den Basen, als in dem unzersetzten Augit stattfindet, das aber vielleicht sehr nahe demjenigen kommt, in welchen bei den thonerdehaltigen Hornblenden die Kieselsäure zu den Basen steht. Es ist bekannt, dafs diese Hornblendeabänderungen viel weniger Kieselsäure enthalten, als die thonerdefreien, und während bei diesen der Sauerstoff der Kieselsäure hinreicht, mit den Basen $\frac{2}{3}$ bis neutrale kieselsaure Verbindungen zu bilden, er in jenen kaum hinreicht $\frac{1}{3}$ kieselsaure Verbindungen zu bilden. Da Thonerde und Eisenoxyd isomorph sind, so kann durch Aufnahme von Sauerstoff und Oxydation seines Eisenoxyduls der Augit eine chemische Zusammensetzung erhalten, die mit der mancher thonerdehaltigen Hornblende gleichkommt, und auf diese Weise also auch sich in Hornblende umändern. Diese Umänderung käme also in diesem Falle der der Kupferlasur in Malachit sehr nahe, die, wie schon Haidinger gezeigt [1]) hat, dadurch erfolgt, dafs die Kupferlasur 1 At. Kohlensäure verliert und 1 At. Wasser aufnimmt.

Welcher Meinung man aber auch in Rücksicht der chemischen Zusammensetzung in Betreff des Augits und der Hornblende anhängen mag, so würde, falls sich die Ansicht von der Umänderung des Augits in Hornblende, worauf, wie mir scheint, der jetzige Stand der Dinge hinweist, bestätigen sollte, man gezwungen seyn, Hornblende und Augit für zwei verschiedene Gattungen zu halten, die, ungeachtet der Aehnlichkeit der Form durch keine Uebergänge in einander übergehen, wiewohl die Möglichkeit dazu vorhanden ist, und in geometrischer Hinsicht beide auf einander vollkommen reducirbar sind. Wenn aber noch eine Umänderung des Augits in Hornblende stattfindet, so schliefst diese eine regelmäfsige Verwachsung beider Gattungen nicht aus. Eine solche ist an der obenerwähnten Sahlitdruse, bei welcher sich die auf den Sahlit-

1) Diese Ann. Bd. XI S. 180.

krystallen aufsitzenden Hornblendekrystalle ohne Beschädigung des darunter befindlichen Krystalls herunternehmen lassen, zu deutlich, um sie läugnen zu wollen, und ist gewifs in allen Fällen anzunehmen, wo in einer regelmäfsigen Vereinigung von Augit und Hornblende die letztere vollkommen glänzende, nicht fasrige Spaltungsflächen hat.

XCII. *Ueber das Suboxyd des Bleis.*

Bekanntlich hält Dulong den schwarzen pulverförmigen Rückstand, den er bei trockner Destillation des kleesauren Bleioxyds bekam, für das Suboxyd des Bleis, und dieselbe Oxydationsstufe bildet auch, nach Berzelius, den Ueberzug, mit dem sich metallisches Blei an der Luft bekleidet. Indefs wird diefs Suboxyd nicht von allen Chemikern anerkannt und seine Zusammensetzung ist gleichfalls noch unbekannt. Diese Gründe haben Hrn. Boussingault veranlafst, es näher zu untersuchen.

Er bereitete es durch Zersetzung des kleesauren Bleioxyds in einer Retorte. Um es aber gehörig rein zu erhalten, trieb er die Hitze dabei nur bis zur anfangenden Rothgluth, und dann liefs er das Product, nach vollendeter Gasentwicklung, vollständig und unter sorgfältigem Ausschlufs der Luft in der Retorte erkalten. Die erste Vorsichtsmafsregel ist nöthig, damit die Kieselerde des Glases das Suboxyd nicht zersetze, was unter Ausscheidung von Blei und Bildung von Oxydsilicat geschieht, und die zweite, damit sich das Suboxyd nicht höher oxydire; zu letzterem Behufe verbindet Hr. B. den Hals der Retorte luftdicht mit einer Röhre, deren senkrecht hinabgehender Theil etwa 28 Zoll lang ist und in Quecksilber hinabgeht. Bei dieser Länge des Rohrs kann natürlich das Quecksilber beim Erkalten nicht in die Re-

torte steigen, auch wenn daselbst ein vollkommenes Vacuum entstände [1]).

Das Bleisuboxyd ist sehr dunkel grau, fast schwarz. Bis zu einer wenig unter dem Schmelzpunkt des Bleis liegenden Temperatur erhitzt, verwandelt es sich in Oxyd. Schwefel-, Chlorwasserstoff- und Essigsäure greifen es an, besonders in der Wärme; es bilden sich Bleioxydsalze, unter Abscheidung von metallischem Blei. In Wasser eingerührt, hält es sich unverändert; hat die Luft aber Zutritt, geht es dabei ziemlich rasch in kohlensaures Oxyd über.

Quecksilber unter Wasser mit dem Suboxyd in Berührung gebracht, zieht kein Blei aus demselben, zum Beweise, daſs dieſs Suboxyd kein bloſses Gemenge von Blei und Bleioxyd ist.

Um die Zusammensetzung des Suboxyds zu bestimmen, wurde dasselbe in einer Cupelle von Beinasche unter der Muffel eines Probirofens bis zur anfangenden Rotgluth erhitzt und dadurch vollständig in Oxyd verwandelt. 5 Grm. gaben auf diese Weise in zwei Versuchen 5,18 Grm. Oxyd. Darnach sind im Suboxd 100 Metall mit 3,86 Sauerstoff verbunden, oder, wenn man mit Berzelius das Bleiatom =1294,5 setzt, zwei Atome Metall auf ein Atom Sauerstoff. Die Formel für das Suboxyd ist also $\dot{P}b$

Kleesaures Zinnoxydul, bereitet durch Eingieſsen von Kleesäure in essigsaures Zinnoxydul, giebt bei der Destillation auſser Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und einem empyreumatischen Oel, einen hellbraunen Rückstand, den Hr. B. für Zinnoxydul erkannte. Kleesaures Wismuth gab Wasser und Kohlensäure zum Destillat und metallisches Wismuth zum Rückstand, wie es, nach Dulong, das kleesaure Silber, Quecksilber und Kupfer thut. (*Ann. de chim. et de phys. T. LIV p.* 264.)

1) Schon Gehlen wandte vor 25 Jahren zu ähnlichen Zwecken dasselbe Mittel an. P.

XCIII. *Einfluſs der Temperatur auf die Lösung des Jod-Amidins; von Hrn.* Lassaigne.

Das Jod-Amidin, erhalten durch vorsichtiges Eingieſsen einer alkoholischen oder wäſsrigen Jodlösung in eine durch Ausziehung des Kleisters (*fécule*) mit kaltem Wasser bereitete Lösung des Amidins, ist nicht bloſs durch seine schöne Indigfarbe merkwürdig, sondern hauptsächlich dadurch, daſs es diese seine Farbe bei 89° bis 90° C. verliert und bei langsamer oder plötzlicher Erkaltung wieder annimmt. Diese Erscheinung läſst sich mit derselben Lösung mehrmals wiederholen, sobald man nur nicht den Punkt der vollständigen Entfärbung überschreitet, denn kocht man die Lösung etwa anderthalb Minuten lang, so färbt sie sich beim Erkalten nicht mehr. Es hat sich dann durch Einwirkung des Jods auf einen Theil des Amidins Jodwasserstoffsäure gebildet; durch vorsichtiges Zusetzen einer schwachen Chlorlösung kann man indeſs das blaue Jod-Amidin wieder herstellen. Der Entfärbungspunkt der blauen Jod-Amidin-Lösung hängt von deren Dichtigkeit ab. Eine concentrirte Lösung entfärbt sich bei +89° C., mit gleichem Volume Wasser verdünnt, aber schon bei 77° C.

Das Amidin aus zerriebener Weizenstärke unterscheidet sich von dem aus Kartoffelstärke durch die schön violette Farbe seiner Jodverbindung, auch durch das Verhalten seiner Lösung zu Säuren. (*Annales de chimie et de physique, T. LIII p.* 109.)

1834. ANNALEN №. 40.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

XCIV. *Ueber die Zusammensetzung des Nitrobenzids und Sulfobenzids;*
von E. Mitscherlich.

1) Das Nitrobenzid.

Reine ziemlich concentrirte Salpetersäure wirkt so wenig auf das Benzin ein, dafs man es damit destilliren kann, ohne dafs es verändert wird. Mit rauchender Salpetersäure dagegen erwärmt, findet eine Einwirkung unter Wärmeentwicklung statt, weswegen man auch das Benzin nur in kleiner Menge zu der erwärmten Salpetersäure hinzusetzen darf; die entstandene Verbindung löst sich in der warmen Salpetersäure vollständig auf, scheidet sich aber beim Erkalten zum Theil wieder daraus ab, indem sie, da sie leichter als die Salpetersäure ist, sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Verdünnt man die Säure mit Wasser, so sinkt die Verbindung zu Boden, da sie schwerer als Wasser ist. Durch Auswaschen mit Wasser und durch Destilliren kann man sie leicht vollkommen rein erhalten. Sie bildet eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von intensiv süfsem Geschmack und einem eigenthümlichen Geruch, welcher zwischen dem des Bittermandelöls und des Zimmtöls liegt; bei 15° beträgt ihr specifisches Gewicht 1,209, sie kocht bei 213° und destillirt unverändert über. Bei 3° wird sie fest, indem krystallinische Nadeln die flüssige Masse durchziehen; mit dieser Substanz kann man Salpetersäure destilliren, ohne dafs sie sich verändert. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, destillirt sie, wenn die Temperatur hoch genug ist, unverändert über; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird sie, unter Entwicklung von schwefliger Säure und unter starker

Färbung der Flüssigkeit, zerlegt. Chlor und Brom durch die Flüssigkeit geleitet, wirken nicht darauf; wird jedoch Chlor mit dem Dampfe der Substanz durch ein heifses Rohr geleitet, so findet eine Zersetzung statt, indem sie Chlorwasserstoffsäure bildet. Mit Kalium erwärmt, detonirt sie so heftig, dafs die Gefäfse zersprengt werden; eine wäfsrigte Kaliauflösung wirkt wenig darauf ein, Kali in Alkohol aufgelöst zersetzt sie bei der gewöhnlichen Temperatur nicht, damit gekocht färbt sich die Auflösung intensiv roth. Destillirt man die rothe Auflösung, so erhält man eine rothe Substanz, welche bei der gewöhnlichen Temperatur fest ist; ich werde späterhin darauf zurückkommen. Ammoniak wirkt nicht darauf.

Sie ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs; in concentrirten Säuren, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure, ist sie leicht löslich, bei erhöhter Temperatur mehr als bei niedriger.

0,273 Grm. der Verbindung mit Kupferoxyd verbrannt, gab 0,574 Kohlensäure, worin 0,1593 Kohle, und 0,1015 Wasser, worin 0,01126 Wasserstoff enthalten sind; darnach ist in 100 Theilen der Verbindung 58,36 Kohlenstoff und 4,123 Wasserstoff enthalten.

0,4875 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,037 Kohlensäure, worin 0,287 Kohlenstoff, und 0,1775 Wasser, worin 0,0197 Wasserstoff enthalten ist; darnach ist in 100 Theilen der Verbindung 58,70 Kohlenstoff und 4,04 Wasserstoff enthalten.

0,317 Grm. der Verbindung gaben 28 C. C. Stickstoff bei 760 Millim. corr. Barometerstand und 15° Temperatur, darnach enthält die Verbindung 10,6 Proc. Stickstoff. Bei einem zweiten Versuch gaben 0,2505 der Verbindung 25 C.C. Stickstoffgas von 20° ½ und 762,6 Millim. corr. Barometerstand; darnach enthält die Verbindung 11,8 Proc. Stickstoff, Die Substanz wurde bei diesem Versuch mit Kupferoxyd nach der gewöhnlichen Weise verbrannt, nachdem vor dem Zerspringen der Kugel, welche die Verbindung enthielt, die Luft aus dem

Verbrennungsrohr durch Kohlensäure, welche durch Glühen von kohlensaurem Bleioxyd entwickelt wurde, ausgetrieben war; nach dem Verbrennen wurde alles Stickstoffgas, welches noch in dem Rohr zurückgeblieben war, wiederum durch Glühen einer anderen Menge von kohlensaurem Bleioxyd ausgetrieben. Diese Methode, welche von Dumas angegeben worden ist, scheint mir für diese Bestimmungen ein sehr genaues Resultat zu geben.

Nach dem Mittel dieser Versuche besteht daher die Verbindung, da das Fehlende Sauerstoff ist, in 100 Theilen aus:

58,53	Sauerstoff
4,08	Wasserstoff
11,20	Stickstoff
25,99	Sauerstoff.

Diese Zusammensetzung kommt folgender Zusammensetzung so nahe, daſs man keine andere für richtiger ansehen darf, nach der nämlich die Verbindung besteht aus:

58,92	Kohlenstoff	=12 Maaſs	Kohlenstoffgas
4,008	Wasserstoff	=10 -	Wasserstoffgas
11,37	Stickstoff	= 2 -	Stickstoffgas
25,69	Sauerstoff	= 4 -	Sauerstoffgas.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Substanz im gasförmigen Zustand gab folgendes Resultat:

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	755m,3
Corr. Thermometerstand des Metallbades	251°
Das Rohr mit dem Gase gefüllt, wog	47,258 Grm.
Das Rohr mit trockner Luft von 10° und 755mm,3	46,880
Das Rohr mit Wasser von 15° gefüllt, wog	272,0 Grm.
An Luft von 15° war zurückgeblieben	1,3 C.C.
Specifisches Gewicht des Gases	=4,40.

Zwei andere Versuche, bei welchen ein groſser Ueberschuſs der Substanz genommen und die zurückgebliebene Luft nicht bestimmt wurde, gaben 4,35 und 4,38. Da das specifische Gewicht stets etwas höher ausfällt,

weil die Temperatur im Rohr etwas niedriger ist, als die des Metallbades, so ist

	3	Maafs Kohlenstoffgas	=2,5314
1 Maafs Nitrobenzidg. =	$2\frac{1}{2}$	- Wasserstoffg.	=0,1720
	$\frac{1}{2}$	- Stickstoffgas	=0,488
	1	- Sauerstoffgas	=1,1026
			4,2940

Da nun ein Maafs Salpetersäure sehr wahrscheinlich aus $\frac{1}{2}$ Maafs Stickstoffgas und $1\frac{1}{4}$ Maafs Sauerstoffgas besteht, so hat sich also ein Maafs Salpetersäuregas mit einem Maafs Benzin zu einem Maafs Nitrobenzidgas verbunden, indem $\frac{1}{2}$ Maafs Wasserstoffgas und $\frac{1}{4}$ Maafs Sauerstoffgas aus der Verbindung sich ausgeschieden haben.

2) Das Sulfobenzid.

Setzt man zu Nordhäuser Vitriolöl so lange in kleinen Mengen Benzin hinzu, bis beim Umschütteln nichts mehr davon aufgelöst wird, so sondert sich, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit etwas Benzin, welches im Ueberschufs zugesetzt war, eine krystallinische Substanz in so geringer Menge aus, dafs sie kaum 1 bis 2 Procent vom angewandten Benzin beträgt. Mit kohlensaurer Baryterde gesättigt und durch schwefelsaures Kupferoxyd zerlegt, krystallisiren aus der so erhaltenen Flüssigkeit, wenn man sie vollständig verdampfen läfst, Krystalle von einer Verbindung von Kupferoxyd mit der Säure des löslichen Barytsalzes heraus; benzinschwefelsaures Kupferoxyd nämlich. Setzt man dagegen Benzin zu wasserfreier Schwefelsäure hinzu, so erhält man, ohne dafs im Mindesten eine Zersetzung des Benzins erfolgt, sich folglich keine Spur von schweflichter Säure zeigt, eine zähe Flüssigkeit, welche in wenig Wasser sich vollkommen auflöst, aus der aber, wenn sie mit viel Wasser versetzt wird, sich die krystallinische Substanz in gröfserer Menge aussondert, so dafs man vom an-

gewandten Benzin an 5 bis 6 Proc. von dieser Substanz erhält. Sättigt man die Säure mit Baryt und zersetzt das lösliche Barytsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so krystallisirt beim Abdampfen des Kupfersalzes zuweilen nichts, zuweilen nur ein Theil heraus, der das gewöhnliche benzinschwefelsaure Kupferoxyd ist; ein anderer Theil, und zwar die gröſsere Menge, scheidet sich als unkrystallinisches Pulver beim Eintrocknen der Auflösung ab. Da man ein ähnliches Salz erhält, wenn man die krystallinische Substanz mit erwärmter concentrirter Schwefelsäure behandelt, so halte ich es für wahrscheinlich, daſs dieses nicht krystallisirte Kupfersalz eine Säure enthält, welche sich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die krystallinische Substanz bildet. In einer Notiz, welche ich bald über die Zusammensetzung dieser Säure bekannt machen werde, werde ich auf dieses Salzes wieder zurückkommen.

Die krystallinische Substanz, welche nur sehr wenig in Wasser löslich ist, kann man durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure vollständig reinigen; um sie ganz rein zu erhalten, löst man sie auf in Aether, filtrirt die Auflösung und läſst sie krystallisiren, die Krystalle destillirt man.

Man kann diese Verbindung, welche in Aether und Alkohol löslich ist, durch Verdampfen dieser Auflösungen, in bestimmbaren Krystallen erhalten. Sie schmilzt bei 100° zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit und kocht bei einer Temperatur, welche zwischen dem Kochpunkt des Quecksilbers und Schwefels liegt; sie ist farblos und geruchlos. In Alkalien ist sie unlöslich, in Säuren löst sie sich auf und wird durch Wasser daraus gefällt; mit Schwefelsäure erhitzt, verbindet sie sich damit zu einer eigenthümlichen Säure, welche sich mit der Baryterde zu einem löslichen Salze verbindet; von den übrigen Säuren wird sie nicht verändert. Mit Salpeter oder mit chlorsaurem Kali gemengt und erhitzt, läſst sie sich ohne Zersetzen abdestilliren; in stark erhitzten

schmelzenden Salpeter, oder in chlorsaures Kali, welches so stark erhitzt worden ist, dafs es sich zersetzt, geschüttet zerlegt sie sich mit Detonation. Chlor oder Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, erhitzt man aber die Substanz bis sie anfängt zu kochen, so wird sie durch Chlor und auch durch Brom zerlegt, indem sich Chlorbenzin, worauf ich später zurückkommen werde, bildet. Nach vielen vergeblichen Versuchen, bei denen ich diese Substanz über Kupferoxyd, über Gemenge von chlorsaurem Kali mit Chlorkalium oder kohlensaurem Kali leitete, gelang es mir vermittelst dieser Zersetzung, den Schwefel- und Sauerstoffgehalt derselben genau zu bestimmen. Den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmte ich durch Verbrennen mit Kupferoxyd nach der gewöhnlichen Weise.

0,335 Grm. der Substanz gaben 0,801 Grm. Kohlensäure, worin 0,2217 Grm. Kohle und 0,1375 Grm. Wasser, worin 0,01525 Wasserstoff enthalten sind.

0,295 Grm. durch Chlor zersetzt, gaben, indem die Producte in Ammoniak geleitet wurden und mit Ammoniak abgespült worden, 0,304 schwefelsauren Baryt, worin 0,1045 Schwefelsäure enthalten sind.

Hundert Theile der Substanz gaben also:

66,18	Kohlenstoff
4,552	Wasserstoff
35,42	Schwefelsäure
106,152	

Der Ueberschufs bei der Analyse und das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff zeigt hinreichend, dafs die Verbindung auf folgende Weise zusammengesetzt ist, nämlich aus:

66,42	Kohlenstoff	= 12C
4,52	Wasserstoff	= 10H
14,57	Schwefel	= S
14,49	Sauerstoff	= 2O.

Beide Verbindungen haben sich daher gebildet, indem Salpetersäure und Schwefelsäure sich zu einer neutralen Verbindung mit dem Benzin vereinigt, und indem aus der Verbindung 2 Maafs Wasserstoff und 1 Maafs Sauerstoff sich als Wasser ausgeschieden haben. Dieses ist unstreitig der Grund, weswegen diese Verbindung so innig ist, dafs man durch die gewöhnlichen Mittel, wodurch man Säuren auszutreiben pflegt, diese Verbindungen nicht zerlegen kann. Sie sind ein entscheidendes Beispiel dieser Art, und lassen einen directen Schlufs auf die Zusammensetzung einer grofsen Anzahl von organischen Verbindungen zu. Da diese Substanzen den Amiden am nächsten stehen, so schlage ich für die erstere den Namen Nitrobenzid, für die zweite den Namen Sulfobenzid vor. Auf ähnliche Weise kann man die Verbindung, welche man durch Destillation des festen Chlornaphthalin, wobei Chlor und Wasserstoff weggehen, erhält, Chlornaphthalid nennen.

XCV. *Ueber zwei besondere Klassen von Atomen organischer Verbindungen.*

Für die Entwicklung der Gesetze, nach welchen die organischen Verbindungen zusammengesetzt sind, ist es unbestreitbar nützlich, dafs man verschiedene Ansichten entwickle, und dafs, selbst wenn diese Ansichten sich späterhin als unrichtig erweisen sollten, derjenige, welcher sie aufstellt, wenn sie ihn oder Andere zu Thatsachen geführt haben, Dank verdiene; und ich glaube, dafs von diesem Gesichtspunkt aus durch die Resultate, welche die Untersuchungen über das Benzin und seine Verbindungen, welche ich bekannt gemacht habe und noch bekannt machen werde, gegeben haben, die Ansichten, wel-

che ich über die Art, die Zusammensetzung dieser Verbindungen anzusehen, aufgestellt habe, nicht getadelt werden können.

Diese Verbindungen nämlich führen, wie viele andere, zu der Ansicht, daſs es, auſser den gewöhnlichen, zwei besondere Klassen von Atomen organischer Verbindungen giebt, wovon die eine Klasse Substanzen enthält, deren Bestandtheile inniger mit einander verbunden sind, als es bei den gewöhnlichen Verbindungen derselben mit anderen Körpern der Fall ist; die andere Klasse aber Substanzen enthält, welche durch Verbindung von zwei zusammengesetzten Körpern, oder von einem einfachen und einem zusammengesetzten Körper, entstanden sind, aus welcher Verbindung sich ein Theil ausgeschieden hat.

Die erste Klasse von Atomen kommt sowohl bei den unorganischen als organischen Verbindungen vor; bei beiden aber kommen chemische Verbindungen vor, welche bei derselben Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen, und als Ursache davon giebt man mit Recht an, daſs sich die Substanzen zu innigeren und weniger innigeren Verbindungen vereinigen lassen. Auch kann man bei dem Uebergang der einen Verbindung in die andere bei mehreren Substanzen Entwicklung von Wärme und sogar von Licht beobachten [1]). Da die Phosphorsäure oder die Kieselsäure sich mit Basen zu innigeren und loseren Verbindungen willkührlich vereinigen lassen, wenn man diese nämlich durch Glühen oder auf nassem Wege darstellt, so ist es natürlich, bei den organischen Verbindungen, da wir dabei schon mehrere isomerische Verbindungen kennen, wie die Weinsäure und Traubensäure, zwei und

1) Den ersten Versuch dieser Art habe ich 1820 in einer Vorlesung, welche Berzelius vor dem Kronprinzen von Schweden damals hielt, mit dem Godolinit gesehen, und ganz so erklären hören, wie von ihm die Lehre von der Isomerie später auseinander gesetzt worden; ich selbst habe seit dieser Zeit in meinen Vorlesungen in jedem Semester diese Lehre mit den dazu gehörenden Versuchen vorgetragen.

vielleicht noch mehrere Stufen von Innigkeit der Verbindungen anzunehmen; und so scheint es mir nicht unwahrscheinlich zu seyn, dafs wir bei einigen organischen Substanzen nur die innigeren Verbindungen kennen. Zu solchen innigen Verbindungen möchte ich die Wasserstoffsäuren mit dem Aetherin, z. B. den Salzäther, den Traubenzucker, als Verbindung von Alkohol, Kohlensäure und Wasser, u. s. w. rechnen. Verbindungen der Kohlensäure, des Wassers oder anderen Säuren mit dem Aetherin, die den gewöhnlichen Verbindungen dieser Säure entsprechen, und die wir als die loseren anzusehen haben, kennen wir nicht. Zu diesen innigeren Verbindungen gehören die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Naphthalin, dem Alkohol und dem Aether, und viele andere mehr.

Zu der zweiten Klasse gehören wahrscheinlich eine sehr grofse Anzahl von Verbindungen, für welche jedoch die Art der Zusammensetzung sehr schwer zu bestimmen seyn wird. Das Benzin bietet in seinen Verbindungen, einige nur ausgenommen, die besten Beispiele dafür. 4 At. Benzin nämlich, welche, da jedes Atom Benzin aus 3 At. Kohlenstoff und 3 At. Wasserstoff besteht, 12 At. Kohlenstoff und 12 At. Wasserstoff enthalten, ververbinden sich so mit Sauerstoffverbindungen, dafs 2 At. Wasserstoff mit 1 At. Wasserstoff aus der Verbindung heraustreten; so dafs also das zusammengesetzte Atom 1 At. Wasser weniger enthält, als die Substanzen, durch die es gebildet worden ist. Die Annahme dieser Klasse von Atomen leitet man ungezwungen aus der atomistischen Theorie ab, indem da, wo die Atome der beiden mit einander verbundenen Substanzen einander am nächsten liegen, eine solche Verbindung und das Ausscheiden derselben stattfinden kann; die Thatsache selbst giebt eine etwas klarere Ansicht, als man sich bisher von dem Nebeneinanderliegen der Atome machen konnte, weitere Untersuchungen werden wohl zeigen, wie weit sie sich erweitern läfst. Die Zerlegung der Verbindungen dieser Klasse in die Substanzen, woraus sie ent-

standen, gelingt nur sehr selten; indem gewöhnlich diese Verbindungen sehr innig sind, und sie eher durch die hohe Temperatur, welche man bei der Zersetzung anwendet, und durch die Einwirkung ihrer Bestandtheile auf einander, als durch Verwandtschaften der angewandten Zersetzungsmittel zerlegt werden; so zerfällt das Nitrobenzid, wie ich angeführt habe, mit Kali erhitzt, nicht in Benzin und Salpetersäure. Die benzinschwefelsauren Salze zerfallen, mit Ueberschufs von Basis erhitzt, nicht vollständig in Schwefelsäure und Benzin, es werden aufser Benzin und Schwefelsäure noch andere Zersetzungsproducte gebildet, so dafs bei den Benzinverbindungen nur die Benzoësäure (die Benzinkohlensäure), welche auch nur mit Silberoxyd verbunden, zu dieser Klasse gehört, Kohlensäure und Benzin giebt. Es ist daher natürlich, dafs man bei einer grofsen Anzahl von organischen Säuren den Kohlenwasserstoff nicht stets ausscheiden kann, obgleich die Analyse derselben, wie z. B. die der beim Verseifungsprocefs gebildeten und von Chevreul untersuchten, deutlich zeigt, dafs sie aus einem Kohlenwasserstoff mit Kohlensäure bestehen, da auch bei ihren Verbindungen mit Basen 1 At. Wasser eben so wie bei dem benzoësauren Silberoxyd ausgechieden wird. Die Untersuchung der Benzinverbindungen hat mich abgehalten, diese Zerlegungen weiter zu verfolgen. Es gelang mir früher, zur Zeit wie ich das Benzin darstellte, durch Destillation von Margarinsäure mit überschüssigem Kali neben den gasförmigen Destillationsproducten eine Flüssigkeit zu erhalten, welche leichter als absoluter Alkohol war, welche ich aber noch nicht so rein erhalten habe, dafs ihr Kochpunkt constant war; die Leichtigkeit, womit sie von Schwefelsäure und anderen Substanzen zersetzt wird, bewog mich die Untersuchung derselben aufzuschieben, und die des Benzins, welches sich nicht so leicht zersetzt, zuerst vorzunehmen. Ich habe diese Substanz einstweilen Saponin genannt. Es ist mir gleichfalls sehr wahrscheinlich,

dafs ein grofser Theil der verbreitetsten vegetabilischen Säuren, z. B. Citronensäure, aus Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Kohlensäure oder einer anderen Oxydationsstufe der Kohle bestehe. Da aber das sehr zusammengesetzte Atom der Benzoëschwefelsäure, welche aus 1 At. Benzoësäure und 2 At. Schwefelsäure besteht, und die durch die grofse Reihe von krystallisirbaren Salzen, welche sie bildet, zu den ausgezeichneteren Säuren gehört, zu dieser Klasse von Atomen gehört, und auch nach der Art, wie diese Säure zusammengesetzt ist, viele organische Säuren zusammengesetzt seyn können, so würde es unrecht seyn, durch blofse Rechnung auf eine mögliche Weise die complicirte Zusammensetzung derselben zu erklären, auch nur darauf hinzudeuten, da solche Rechnungen nur ungewisse Resultate geben können.

Welche indifferente organische Verbindungen, ob nicht die verschiedenen Kampherarten, die Stereoptene, die sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele dem Nitrobenzid und Sulfobenzid analog zusammengesetzt sind, ist noch schwer zu bestimmen, doch gehört, wie mir es scheint, ein grofser Theil dahin.

Zu dieser Klasse von Atomen gehören unstreitig der Harnstoff, als eine Verbindung von Kohlensäure und Ammoniak, woraus ein Atom Wasser sich ausgeschieden hat, und die übrigen Amide, und aufser diesen werden wir eine grofse Anzahl von Verbindungen auffinden, aus welchen, statt dafs zwei Atome Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff als Wasser verbunden sich bei anderen ausscheiden, 2 Atome Wasserstoff sich mit 2 Atomen Chlor, Brom, Jod, Cyan, Schwefel, Selen und Tellur verbunden ausscheiden. Ein Beispiel dieser Verbindung ist das von Laurent untersuchte Chlornaphthalid, welches man erhält, wenn man Chsornaphthalin destillirt. Ich habe schon angeführt, dafs ich es für wahrscheinlich halte, dafs die von Wöhler und Liebig untersuchten Chlor-, Jod-, Brom-, Schwefel- und Cyanbenzoylverbindungen aus Ben-

zin mit Chlorkohlenoxyd u. s. w. bestehen; und zwar würden diese Verbindungen ganz den übrigen Benzinverbindungen anolog seyn, indem nämlich im Chlorbenzoyl z. B. 4 Maafs Benzingas sich mit 4 Maafs Chlorkohlenoxydgas vereinigen, und 2 Maafs Wasserstoff mit 2 Maafs Chlor verbunden sich ausscheiden. Ich habe bisher vergebens versucht, theils indem ich Kohlenoxydgas mit Brom dem Sonnenlichte aussetzte, theils indem ich in Chlorkohlenoxydgas Verbindungen von Schwefel, Brom, Jod etc. erhitzte, andere Verbindungen des Kohlenoxydgases dieser Klasse darzustellen; eben so wenig gelang es mir, indem ich Chlorkohlenoxydgas mit Benzin dem Sonnenlichte aussetzte, eine Einwirkung zu erhalten. Doch zweifle ich um so weniger an dem Gelingen dieser Versuche, da der von Dumas dargestellte Aether durch eine analoge Einwirkung des Chlorkohlenoxydgases auf den Alkohol gebildet wird.

Mitscherlich.

XLVI. *Vermischte Notizen.*

1) *Scheidung des Broms vom Chlor.* — In der neuen Ausgabe seines Lehrbuchs, Bd. I. S. 251, giebt Berzelius dazu folgende Methode an. Man sättigt die Auflösung des chlorhaltigen Broms in Wasser vollständig mit Chlorgas. Sollte sich das chlorhaltige Brom in einer salzhaltigen Flüssigkeit befinden, so destillirt man es mit gehöriger Vorsicht in eine Wasser enthaltende Vorlage ab, sättigt dann das Destillat zuerst mit Chlorgas, und setzt nun so viel ätzendes Kali hinzu, bis die Flüssigkeit farblos ist. Dabei bildet sich Chlorkalium nebst chlorsaurem und bromsaurem Kali. Die Lösung wird nun mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, wodurch Chlorsilber und bromsaures Silberoxyd niederfallen. Der

ausgewaschene Niederschlag wird in einer verkorkten Flasche mit Barytwasser macerirt, wodurch sich in der Flüssigkeit bromsaurer Baryt bildet, ohne dafs das Chlorsilber zersetzt wird. Nach Abdampfung des Barytwassers, welches in Ueberschufs angewandt worden seyn mufs, erhält man krystallisirte bromsaure Baryterde, die, zur sicheren Befreiung von jeder Spur von Chlorbarium, mit ein wenig Weingeist von 0,84 gewaschen werden kann; darauf verwandelt man sie durch Glühen in Brombarium, und zersetzt dieses dann durch Braunstein und Schwefelsäure.

2) *Weifser Phosphor.* — Cagniard-Latour will beobachtet haben, dafs von zwei Phosphorstangen, welche, die eine in luftleerem, die andere in luftvollem Wasser, einen Monat lang in einem blofs von gewöhnlichen Tageslicht beleuchteten Zimmer aufbewahrt wurden, nur die letztere sich mit der bekannten weifsen Rinde (Ann. Bd. XXVII S. 563) bekleidet habe. (*L'Institut, No.* 34.)

3) *Prüfung der Atomgewichte.* — Dr. Turner hat eine ausführliche Arbeit unternommen, um zu entscheiden, ob die britischen oder continentalen Atomengewichte die genaueren seyen. Das Resultat dieser Prüfung ist, wie vorauszusehen, sehr zu Gunsten der letzteren ausgefallen, und wird hoffentlich zur Folge haben, dafs man in England, wenigstens bei wissenschaftlichen Untersuchungen, den Gebrauch der willkührlich abgerundeten Zahlen aufgiebt. Nachstehende Tafel enthält sämmtliche von Dr. T. bestimmten Zahlen, verglichen mit denen von Berzelius und Thomson. Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist dabei =8 gesetzt.

	Thomson.	Berzelius.	Turner.
Blei	104	103,5598	103,6
Silber	110	108,1285	108
Chlor	36	35,412	35,42
Barium	70	68,5504	68,7

	Thomson.	Berzelius.		Turner
Quecksilber	200	202,5315	(Sefström)	202
Stickstoff	14	14,1628		14,15
Schwefel	16	16,0932		16,09

Die von Berzelius festgesetzten Aequivalente, sagt Hr. T., sind im Allgemeinen wesentlich dieselben als meine. Ich habe fortwährend Gelegenheit gehabt mich zu überzeugen, welch aufserordentliche Sorgfalt er auf seine Versuche verwendet, und mit welcher Ehrlichkeit er dieselben beschreibt. Seine Bestimmungen, wenn sie direct aus seinen eigenen Versuchen gezogen worden, sind gewöhnlich sehr grofse Annäherungen. Der Hauptunterschied zwischen uns beiden liegt in der Art, die Aequivalente zu berechnen. Berzelius nimmt das Mittel aus seinen sämmtlichen Resultaten, und berechnet dabei das Atomengewicht bis zu einer Anzahl von Decimalstellen, die im Allgemeinen die durch den Versuch gerechtfertigte Approximation weit überschreitet; ich dagegen nehme das Mittel aus den Gränzwerthen der Resultate, und vernachlässige dabei alle Decimalstellen, welche auf die erste zweifelhafte Ziffer folgen. — (*Philosoph. Transact.* 1833, *pt. II p.* 523 bis 544.)

4) *Stearin.* — Bekanntlich hat Hr. Chevreul gezeigt, dafs im Allgemeinen bei der Verseifung der Fette *Talgsäure*, Oelsäure und Margarinsäure (acides stéarique, oléique et margarique) gebildet werden. Ueberdiefs hat er gefunden, dafs die Fette durch Behandlung mit Alkohol in zwei Körper zerfallen, einen minder schmelzbaren, Stearin genannt, und einen andern mehr schmelzbaren, welchem er den Namen Oleïn gegeben. Durch Verseifung des so bereiteten Stearins erhielt er Stearinsäure in Menge, aber aufserdem Oelsäure; eben so durch Verseifung des Oleïns viel Oelsäure, aber begleitet von Talgsäure. Das Stearin und Oleïn des Hrn. Chevreul's waren demnach noch nicht rein. Sie rein dargestellt zu

haben, ist ein Verdienst, das sich kürzlich Hr. Lecanu erwarb.

Das reine Stearin verwandelt sich bei der Verseifung in reine Stearinsäure und in ebenfalls reines Oelsüfs. Es ist weifs, farb- und geschmacklos, krystallisirt in perlmutterartig glänzenden Blättchen, läfst sich pülvern, ist schmelzbar, und erstarrt bei 54° C. zu einer halbdurchsichtigen Masse wie Wachs. Stärker erhitzt, zersetzt es sich, ohne sich zu färben, und liefert Stearinsäure in Fülle. Es löst sich in warmen Alkohol und fällt daraus beim Erkalten in schneeigen Flocken nieder. Es löst sich in siedendem Aether in grofser Menge; allein bei 150° C. nimmt dieses Lösemittel nur $\frac{1}{225}$ seines Gewichtes auf [1]). Das Wasser ist ohne Wirkung auf dasselbe. Das reine Stearin besteht aus:

Kohlenstoff	78,02
Wasserstoff	12,38
Sauerstoff	9,60
	100,00.

Diese Zusammensetzung führt zu der Formel $C_{73}H_{140}O_7$ oder besser zu der $C_{70}H_{134}O_5 + O_3H_6O_2$. Diese Formel, auf die man schwerlich gekommen seyn würde, wenn man nicht durch die Untersuchungen des Herrn Chevreul geleitet worden wäre, führt zu nachstehenden Resultaten.

Das Stearin läfst sich ansehen als ein Atom wasserfreies Oelsüfs, verbunden mit einem Atom wasserfreier Stearinsäure. Betrachtet man das Oelsüfs als eine Basis, so verhält sich der Sauerstoff dieses zu dem der Stearinsäure wie 2 : 5, wie in allen neutralen stearinsauren Salzen. Im Acte der Verseifung bindet das Stearin zwei

1) Diese Angabe scheint verdächtig. Der Aether siedet bekanntlich schon bei etwa 36°, und weiterhin heifst es, das reine Stearin werde durch Erschöpfung des Talgs mit kaltem Aether dargestellt. P.

Atome Wasser, von denen eins in die Stearinsäure, das andere in das Oelsüfs übergeht.

Das reine Stearin erhält man durch Erschöpfung des Talgs mit kaltem Aether. Der Hammeltalg enthält davon $\frac{1}{5}$ seines Gewichts. Man kann es auch dadurch bereiten, dafs man den Talg mit etwas Terpenthinöl schmilzt und das Product zwischen Fliefspapier ausdrückt. Bei Wiederholung dieser Operation bleibt zuletzt Stearin zurück, das man nur noch mit siedendem Aether umzukrystallisiren braucht. Hr. Lecanu hat auch ein Verfahren entdeckt, welches reines Margarin zu liefern verspricht. (*L'Institut*, *No.* 48 *p.* 118.)

5) *Anziehung durch schwingende Körper.* — Ein Hr. Guyot hat der Pariser Academie hierüber Folgendes mitgetheilt. Eine in Schwingung versetzte Stimmgabel zieht eine kleine Scheibe von Papier, Metall oder irgend einer anderen Substanz an, wenn sie an einen Faden aufgehängt wird, sehr leicht ist und eine gewisse Fläche darbietet. Eine Glocke von Metall oder Glas, ein Streifen von Glas, Metall oder Holz bewirkt dieselbe Erscheinung, sobald die Schwingungen nur eine gewisse Intensität besitzen. Die Anziehung erstreckt sich bis auf 8 oder 9 Linien Abstand, wenn auch die Amplitude der Oscillationen des Körpers nur eine Linie beträgt. Die Anziehung ist desto stärker, je näher die Scheibe ist. Kommt sie, parallel dem Körper, mit diesem im Contact, so bleibt sie an ihm hängen, so lange die Vibrationen eine gewisse Stärke besitzen. Berührt sie ihn schief, wird sie lebhaft abgestofsen. (*L'Institut, No.* 45.)

1834. ANNALEN №. 41.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXI.

XCVII. *Untersuchungen im Gebiet der organischen Chemie; von Hrn. J. Dumas.*

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys. T. LIV p.* 225.)

Die früher in einer Abhandlung mit Hrn. Boullay aufgestellte Ansicht, dafs der Zucker ein Kohlensäure-Aether sey, verbunden mit einer Betrachtung über die merkwürdige Zusammensetzung der Chlorkohlenoxydsäure (Chloroxycarbonsäure), welche vermuthen liefs, dafs durch die Einwirknng dieser Säure auf Alkohol ein wenigstens ähnlicher Aether entstehen würde, wenn, während das Chlor mit dem Wasserstoff der Hälfte des im Alkohol enthaltenen Wassers zu Chlorwasserstoffsäure zusammenträte, das Kohlenoxyd sich mit den übrigen Bestandtheilen des Alkohols verbände, — war es, wie es scheint, was Hrn. Dumas zur Anstellung der nachfolgenden Versuche bewogen hat. Diese haben nun zwar in Betreff der Isolirung eines wirklichen Kohlensäureäthers die Hoffnungen des Verfassers nicht verwirklicht, dagegen aber zur Entdeckung eines neuen Aethers und einer andern eben so merkwürdigen Substanz geführt.

Chlorkohlenoxyd-Aether (*Ether oxichlorocarbonique*). Hr. Dumas bereitete 15 Liter Chlorkohlenoxydgas, und liefs in den Ballon, welcher sie enthielt, 30 Grammen absoluten Alkohol treten [1]). Fast augenblick-

1) In Betreff der Bereitung dieses Gases bemerkt Hr. Dumas, dafs Sonnenlicht nicht wesentlich dazu erforderlich sey (was übrigens auch schon J. Davy angiebt. *P.*), dafs vielmehr ein Gemenge von Kohlenoxyd- und Chlorgas schon im gewöhnlichen Tageslicht innerhalb 24 Stunden sich vollkommen entfärbt und in Chlorkohlenoxydgas verwandelt.

Da zu der Darstellung des neuen Aethers ein trockner luft-

lich erhitzte sich dieser stark, unter Annahme einer Bernsteinfarbe (John Davy, der Entdecker des Chlorkohlenoxydgases, spricht nicht von dieser Einwirkung). Er schüttelte den Ballon, und als nun die Reaction beendigt schien, liefs er Luft eintreten, um das verschwundene Gas zu ersetzen. Nach einer Viertelstunde nahm er die Flüssigkeit aus dem Ballon und setzte ihr ein etwa gleiches Volum destillirten Wassers hinzu. Sogleich bildeten sich zwei Schichten, eine: schwer ölartig, ganz wie Oxaläther aussehend, und die andere: leicht, wäfsrig und stark mit freier Chlorwasserstoffsäure beladen.

Die ölige Flüssigkeit mit einem Stechheber herausgezogen und auf dem Sandbade über Chlorcalcium und Bleiglätte rectificirt, besafs alle Eigenschaften eines wahrhaften Aethers. Allein dieser Aether enthielt sichtlich Chlor, denn er brannte mit grüner Flamme, und, nach seiner Verbrennung, fällte er Silberoxydlösung reichlich. Das Chlor, wiewohl es zum Theil in Chlorwasserstoff verwandelt worden, war also auch zum Theil in die Verbindung getreten.

Nur eine genaue Analyse konnte die problematische Natur dieser Verbindung enthüllen. Sie wurde auf die gewöhnliche Weise angestellt.

I. 0,469 Aether gaben 0,584 Kohlensäure und 0,216 Wasser. — II. 0,596 einer andern Portion gaben 0,717 geschmolzenes Chlorsilber. Der Aether wurde hiezu durch glühenden Kalk zersetzt; der Kalk blieb dabei fast weifs,

leerer Ballon erforderlich ist, und ein mit Siegellack befestigter Hahn wegen der Weingeistdämpfe dabei nicht angewandt werden darf, so verfährt Hr. D. folgendermafsen. Er nimmt eine Kautschuckflasche, bindet den Hals derselben um den Hahn fest, schneidet in ihren Boden ein Loch, zieht sie nun straff über den Hals des ersten besten Ballons und schiebt, zur Befestigung des Ganzen, noch eine durchlöcherte Bleihülse darüber, welche den Hahn durchläfst. Diese Montirung läfst sich leicht aufsetzen und abnehmen. Die Bleihülse verhütet zugleich, dafs die Kautschuckflasche beim Evacuiren des Ballons eingedrückt werde.

kaum dafs einige Stückchen sich grau färbten. Ueberdiefs entwickelte sich ein brennendes Gas in grofser Fülle. Der Kalk wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und durch salpetersaures Silberoxd gefällt. — 0,386 Aether lieferten 0,478 Kohlensäure und 0,176 Wasser. — III. 0,533 einer dritten Portion Aether, mit Sorgfalt bereitet und auf dem Wasserbade über Aetzkalk rectificirt, gaben 0,231 Wasser und 0,667 Kohlensäure.

Die Resultate hievon sind:

	I.	II.	III.	Rechnung.	
Kohlenstoff	34,4	34,2	34,2	33,6	C_6 (1)
Wasserstoff	5,1	5,0	4,8	4,6	H_{10}
Chlor		30,7		32	Cl_2
Sauerstoff		30,1		29,4	O_4.

Hiernach ist diese Verbindung zu betrachten als:

$$C_2O_3Cl_2 + C_4H_8 + H_2O,$$

als ein wahrhafter Aether von einer neuen und sehr merkwürdigen Art. In der That enthält dieser Aether weder Kohlensäure noch Chloroxycarbonsäure, sondern eine zwischen beiden stehende Säure. Bei der Chloroxycarbonsäure (Phosgensäure) ist die Hälfte des Sauerstoffs der Kohlensäure durch Chlor ersetzt [2]); hier dagegen ist blofs ein Viertel dieses Sauerstoffs durch Chlor vertreten.

Die neue in diesem Aether enthaltene Säure verdiente so gut wie die Davy'sche den Namen Chloroxycarbonsäure, da sie, wie jene, Chlor, Kohle und Sauerstoff in solchen Verhältnissen einschliefst, dafs, wenn das Chlor durch Sauerstoff ersetzt würde, Kohlensäure entstände. Wie das Davy'sche Gas ein Chlorid von Kohlenoxyd ist, wäre diese Säure ein Chlorid von Oxalsäure; da aber diese Namen sich schlecht zur Bezeichnung ihrer Verbindungen eignen, so hält Hr. D. es für besser die

1) C=76,437, wie immer in diesem Aufsatz. *P.*

2) *Ihre Zusammensetzung* ist nämlich $C_2O_2Cl_4$. P.

neue Säure Oxychlorocarbonsäure zu nennen, für die Davy'sche aber den Namen Chloroxycarbonsäure beizubehalten, so dafs die Aufeinanderfolge der Worte Chlor und Oxygen das Vorwalten dieses oder jenes Stoffes andeuten würde.

Die Entstehung des neuen Aethers ist übrigens die: dafs 4 Volume Chloroxycarbonsäure auf 4 Volume Alkohol wirken, die Hälfte des in diesen enthaltenen Wassers zersetzen und dadurch 4 Volume Chlorwasserstoffsäure und den neuen Aether bilden, wie es folgende Gleichung verdeutlicht:

$$Cl_4 C_2 O_2 + H_{12} C_4 O_2 = Cl_2 H_2 + (Cl_2 C_2 O_3 + C_4 H_8 + H_2 O).$$

Dieser Aether ist sehr flüssig, farblos und ohne Wirkung auf Lackmus. Er kocht unter $0^m,773$ Luftdruck bei 94° C. und hat bei 15° C. die Dichte 1,133. Er brennt mit grüner Flamme. Sein Geruch ist sehr angenehm, wenn man ihn mit vieler Luft gemengt aufschnaubt; der Dampf für sich ist aber erstickend und im hohen Grade zu Thränen reizend.

Die Dichte des Dampfes, von Hrn. D. nach seiner Methode bestimmt, ergab sich =3,82. Folgendes waren die Resultate des Versuchs:

Gewichtsüberschufs des dampfvollen über den luftvollen Ballon: 0,267; — Temperatur der Luft 14° C.; — Barometer 0,773; — Temperatur des Dampfs 133° C.; — Räumlichkeit des Ballons 160 C. C.; — Beim Dampf gebliebene Luft 21 C. C.; — Temperatur dieser Luft, über Wasser gemessen, 10° C.; — Gewicht eines Liter Dampfs =4,967; Dichte des Dampfs =3,823.

Nach der obigen Analyse würde man für diese Dichte haben:

$$\begin{matrix} C_6 & H_{10} & O_4 & Cl_2 \\ 5{,}059 + & 0{,}0688 + & 4{,}410 + & 4{,}880 = 15{,}037 = 4 \times 3{,}759. \end{matrix}$$

Was zugleich mit dem Versuch und mit der Dampfbildung anderer Aetherarten übereinstimmt.

Mit warmen Wasser in Berührung gebracht, wird er stark sauer, ohne Zweifel durch eine analoge Reaction, wie sie andere zusammengesetzte Aetherarten zeigen. — Concentrirte Schwefelsäure löst ihn. Es entweichen bald, besonders bei geringer Erwärmung, reichlich Chlorwasserstoffdämpfe, und, wenn man mit dem Erhitzen fortfährt, schwärzt sich die Säure, unter Ausstofsung eines brennbaren Gases.

Urethan. Bringt man den neuen Aether mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in Berührung, so entsteht eine so heftige Reaction, dafs die Mischung in's Kochen kommt und zuweilen eine Art von Verpuffung verursacht. Ist das Ammoniak in Ueberschufs, so verschwindet der Aether gänzlich; es bilden sich chlorwasserstoffsaures Ammoniak und eine neue Substanz von interessanten Eigenschaften.

Um diese zu erhalten dampft man das Product der Reaction im Vacuo bis zur vollständigen Trockne ab, thut den Rückstand in eine recht trockne Retorte und destillirt ihn in einem erhitzten Oelbade. Die neue Substanz geht als eine farblose Flüssigkeit über und erstarrt zu einer blättrigen, wallrathähnlichen Masse. Trübt die wäfsrige Lösung dieser Substanz Silberlösung, so wiederholt man die Destillation bei mäfsiger Temperatur, wodurch man dann ein reines Product bekommt.

Diese neue Substanz ist weifs, unter 100° C. schmelzbar, flüchtig und gegen 108° ohne Veränderung destillirbar, wenn sie trocken ist; ist sie aber feucht, so wird dabei ein Theil zersetzt, unter reichlicher Entbindung von Ammoniakgas. Sie ist sehr löslich im Wasser, kalten wie warmen, eine neutrale Lösung gebend, die Silbersalze nicht fällt. Sie löst sich auch sehr gut in Alkohol, selbst wasserfreiem.

Das Krystallisationsbestreben dieser Substanz ist so grofs, dafs einige Tropfen ihrer Auflösung bei freiwilligem Verdunsten immer lange und dünne, vollkommen

durchsichtige Krystalle geben. Ihre Gröſse und Nettigkeit sind von der Art, daſs Hrn. D. keine Substanz bekannt ist, die eine ähnliche Neigung zum Krystallisiren besäſse. Diese Krystalle schienen ihm wasserfrei zu seyn; sie bilden sich gleich gut in wäſsrigen und alkoholischen Lösungen, wie auch in der geschmolzenen Masse, selbst wenn man sie ziemlich schnell erkalten läſst.

Die Analyse dieses neuen Products gab folgende Resultate:

I. 0,491 Substanz, durch Krystallisation gereinigt, gaben 0,698 Kohlensäure und 0,351 Wasser. — 0,100 Substanz gaben 13,5 C.C. feuchtes Stickgas bei 12° und 0^{m},763.

II. 0,494 derselben Substanz lieferten 0,705 Kohlensäure und 0,352 Wasser. — 0,200 Substanz gaben 27 C. C. feuchtes Stickgas bei 13° und 0^{m},754.

Die zerlegte Substanz trübte Silbersalze, indeſs so schwach, daſs sie nur von der Beimengung einiger Hundertel Salmiak herrühren konnte. Um indeſs der Unwesentlichkeit des Chlorgehalts ganz sicher zu seyn, wurde eine Portion der Substanz zerlegt, die durch wiederholte Sublimation ganz von der Reaction auf Silbersalze befreit worden war.

III. 0,497 dieser Substanz gaben 0,727 Kohlensäure und 0,358 Wasser. — 0,305 derselben Substanz lieferten 39 C. C. feuchtes Stickgas bei 11° und 0^{m},772.

Aus diesen Resultaten geht folgende Zusammensetzung hervor:

	I.	II.	III.	Rechnung.	
Kohle	39,3	39,5	40,5	40,8	C_3
Wasserstoff	7,9	7,9	7,9	7,7	H_7
Stickstoff	16,0	15,9	15,6	15,7	N
Sauerstoff			36,0	35,8	O_2

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_2O_4 + C_4H_8 + N_2H_6,$$

d. h. einem wasserfreien Bicarbonat von Kohlenwasserstoff und Ammoniak.

Man könnte die neue Substanz auch als trocknes milchsaures Ammoniak ansehen; allein sie unterscheidet sich wesentlich von diesem dadurch, dafs sie erstlich gar nicht die Reactionen eines milchsauren Salzes besitzt, und zweitens, dafs sie rasch und leicht krystallisirt, während das milchsaure Ammoniak im Vacuo über Schwefelsäure immer Syrupsconsistenz behält und durchaus nicht krystallisirt [1]).

Endlich kann man sie auch als eine Verbindung gleicher Atome von Kohlensäure-Aether und Harnstoff (*Urée*), als $(CO_2 + C_4H_8 + H_2O) + (CO + N_2H_4)$ betrachten, und in Anspielung darauf belegte Hr. **Dumas** die neue Substanz mit dem Namen *Urethan*.

Was die Dichte des *Urethandampfs* betrifft, so gab ein in dieser Beziehung angestellter Versuch folgende Resultate:

Temperatur des Dampfs $= 198°$; Gewichtsüberschufs des dampfvollen über den luftvollen Ballon $= 0{,}178$; Räumlichkeit des Ballons $= 191$ C. C.; zurückgebliebene Luft bei 13° C. $= 17{,}6$ C. C.; Barometer $= 0{,}770$ Met.; Temperatur der Luft $= 16°$; Gewicht eines Liters vom Dampf $= 4{,}08$ Grm.; Dichte desselben $= 3{,}14$.

Die Rechnung giebt:

$$\begin{array}{ccccccccccc} C_6 & & N_2 & & H_{14} & & O_4 & & & & \\ 5{,}0592 & + & 1{,}9534 & + & 0{,}9632 & + & 4{,}4104 & = & 12{,}3862 & = & 4 \times 3{,}096. \end{array}$$

Oxaläther. Die Widersprüche, welche sich gegen den Satz seiner Aethertheorie erhoben, dafs der Doppelt-

1) Der Vergleich mit dem milchsauren Ammoniak ist auch wohl unpassend, da die Milchsäure, nach **Pelouze's** und **J. Gay-Lussac's** Angaben, nur für sich im sublimirten Zustande die Zusammensetzung $C_6H_8O_4$ besitzt, in ihren Salzen aber immer noch ein Atom Wasser aufnimmt, also eine Verbindung von $C_6H_{10}O_5$ ist. *P.*

Kohlenwasserstoff eine dem Ammoniak zu vergleichende Salzbase sey, haben Hrn. Dumas veranlafst, eine neue Arbeit mit dem Oxaläther vorzunehmen, als dem Körper, bei welchem sich der Streit am leichtesten entscheiden lasse. Man kann diese Arbeit, von der wir hier einen Auszug mittheilen wollen, in drei Theile zerfällen.

Den ersten bildet eine neue Analyse zur Bestätigung der früher angegebenen Zusammensetzung des Oxaläthers. 0,971 desselben verbrennt, gaben 1,735 Kohlensäure und 0,605 Wasser. Darnach besitzt dieser Aether die Zusammensetzung:

	Versuch.	Rechnung.
Kohlenstoff	49,4	49,7 C_6
Wasserstoff	6,8	6,5 H_{10}
Sauerstoff	43,8	43,8 C_4

entsprechend der Formel $C_2O_3 + (C_4H_8 + H_2O)$, alles in Uebereinstimmung mit den früheren Resultaten.

Der zweite Theil besteht in der Thatsache, dafs sich bei Behandlung des Oxaläthers mit Ammoniakflüssigkeit *Oxamid* bildet, indem der Oxaläther $(C_2O_3 + C_4H_8 + H_2O)$ mit dem Ammoniak (N_2H_6) zu Alkohol $(C_4H_8 + H_4O_2)$ und Oxamid $(C_2O_2N_2H_4)$ zerfällt. Da dieselbe Thatsache bereits von Prof. Liebig beobachtet worden ist (S. 331 dieses Bandes), so kann sie hier ohne Schaden übergangen werden. Wir wollen nur bemerken, dafs Hr. D. das auf diesem Wege bereitete Oxamid zwei Mal analysirt und wirklich entsprechend der Formel $C_2O_2N_2H_4$ zusammengesetzt gefunden hat.

Der dritte Theil betrifft endlich das Product, welches durch Einwirkung des trocknen Ammoniakgases auf den Oxaläther entsteht. Früher (Annal. Bd. XII S. 450) fand Hr. D., diefs sey oxalweinsaures Ammoniak, d. h. ein neutrales und wasserfreies oxalsaures Doppelsalz von Doppelt-Kohlenwasserstoff und Ammoniak. Zu demselben Resultat ist er auch durch seine neuen Versuche ge-

kommen, nur nennt er es jetzt *Oxamethan*, wegen seiner Analogie mit dem *Urethan*.

Er bereitete es, indem er in Oxaläther, der sich in einer tubulirten Retorte befand, so lange trocknes Ammoniakgas leitete, bis, nach mäfsiger Erwärmung, alles fest geworden war. 100 Aether gaben dabei 76 bis 77 Oxamethan, während dieselbe Quantität nur 60 Oxamid gegeben haben würde. Die feste Substanz, zwischen mehren Bogen Josephspapier ausgeprefst, stellte glänzende, fettig aussehende Blättchen dar, ganz wie es in der früheren Abhandlung beschrieben worden. Sie löste sich im heifsen Alkohol und krystallisirte daraus in noch glänzenderen, seidenartigen Lamellen. Vom Alkohol wird sie auch nicht zersetzt, wohl aber vom heifsen Wasser, denn die Lösung ist sauer, wie Hr. D. vermuthet, durch Bildung von Alkohol und doppeltoxalsaures Ammoniak. Sie schmilzt unterhalb 100°, verflüchtigt sich aber erst über 220° und sublimirt dabei zu schönen strahlenförmigen Lamellen.

I. 0,5 Oxamethan gaben 0,722 Kohlensäure und 0,267 Wasser. — 0,3 Oxamethan lieferten bei 10° und 0,76 an gesättigt feuchtem Stickgas 32 C. C.

II. 0,6 eines mit Alkohol umkrystallisirten Oxamethans gaben 0,75 Kohlensäure und 0,273 Wasser. — 0,5 desselben Oxamethans lieferten 49 C. C. feuchtes Stickgas bei 13° und 0,769.

Darnach ist die Zusammensetzung:

	I.	II.	Rechnung.
Kohlenstoff	39,95	41,50	41,4 C_4
Wasserstoff	5,92	6,06	5,9 H_7
Stickstoff	12,88	11,81	11,9 N
Sauerstoff	41,25	40,63	40,8 O_3.

Das berechnete Resultat entspricht der Formel:

$$C_2O_3 + C_2H_4 + NH_3,$$

nach welcher das Oxamethan ein neutrales oxalsaures Doppelsalz von Kohlenwasserstoff und Ammoniak ist. Man

kann es aber auch ansehen als eine Verbindung von Oxaläther und Oxamid, denn:

$$C_4O_6 + C_4H_8 + N_2H_6 = (C_2O_3 + C_4H_8 + H_2O) + C_2O_2N_2H_4,$$

und dieser Beziehung wegen hat Hr. D. den Namen Oxamethan gewählt. Es ist nämlich:

$$\text{Oxamethan}\begin{cases} C_2O_3 + C_4H_8 + H_2O & \text{Oxaläther} \\ C_2O_2 + N_2H_4 & \text{Oxamid} \end{cases}$$

$$\text{Urethan}\begin{cases} CO_2 + C_4H_8 + H_2O & \text{Kohlensäureäther} \\ CO + N_2H_4 & \text{Harnstoff} \end{cases}$$

Es ist klar, sagt Hr. D., dafs wenn man H_2O in das zweite Glied versetzt, man wasserfreie Salze von Kohlenwasserstoff und Ammoniak erhält, und darin eben sieht er eine Bestätigung seiner früheren Ansicht, nach der er auch jetzt alle oxydirten Basen und ternären Radicale in der organischen Chemie verwirft.

XCVIII. *Untersuchung über die Wirkung des Chlors auf den Alkohol; von Hrn. Dumas.*

(*L'Institut, No.* 46 *et* 47.)

In einer meiner letzten Abhandlungen (der vorhergehenden) bin ich, wie ich es angekündigt, auf die Frage über die Aetherarten zurückgekommen, und ich habe die Argumente um einige vermehrt, die uns (d. h. Hr. Dumas und Boullay) bestimmten über diese Körper eine Theorie bekannt zu machen, welche so viele Einwürfe erfahren hat, dafs man sich wundern mufs, wie sie so lebhaften und wiederholten Angriffen widerstehen konnte. Es würde zu weitläufig seyn, die Geschichte dieses Zweiges der Wissenschaft mit all den Einzelnheiten vorzutragen, die nöthig wären, wollte man die Verdienste eines Jeden anführen. Ich begnüge mich daher, hier nur die nachein-

ander aufgekommenen Ideen anzugeben. Durch genaue Analysen und wahrscheinliche Vergleiche haben Hr. Boullay und ich festgestellt:

1) dafs der Kohlenwasserstoff die Rolle einer Base spielt;
2) dafs Alkohol und Aether Hydrate dieses Körpers sind;
3) dafs der Kohlenwasserstoff mit den Wasserstoffsäuren wasserfreie zusammengesetzte Aether bildet;
4) dafs derselbe Körper mit den Sauerstoffsäuren zusammengesetzte Aether bildet, die ein Atom Wasser enthalten. Dieser letzte Satz ist später auf die weinschwefelsauren und weinphosphorsauren Salze ausgedehnt worden.

Die eben genannten Gesetze gehören uns nicht ausschliefslich an, vielmehr haben schon die HH. Gay-Lussac, Chevreul und Faraday ähnliche Ansichten ausgesprochen. Allein trotz der Autorität solcher Namen und des Gewichts der genausten Thatsachen hat die Lehre, zu der wir uns bekennen, keinen allgemeinen Beifall erhalten, sondern ist die Zielschiebe täglicher Angriffe gewesen. Die Einen wollen, dafs in den von uns bezeichneten Verbindungen die Elemente ohne irgend eine Prädisposition vereinigt seyen. Hr. Berzelius, der lange Zeit jede derartige Auslegung verwarf, hat sich endlich durch die Evidenz der Thatsachen überzeugen lassen, und stellt gegenwärtig unter dem Namen *rationelle Formeln* ähnliche Formeln auf, wie wir sie früher vorschlugen. Unter den beiden Meinungen, welche wir in unserer Abhandlung verglichen haben, zieht er aber die vor, welche wir verliefsen, und verwirft die, welche wir annahmen.

Man mufs glauben, dafs die in unserer ersten Arbeit aufgestellten Thatsachen, wiewohl sie mit unserer Theorie übereinstimmten, doch nicht so entscheidend waren, um jeden Einwurf zu beseitigen. In dergleichen Fäl-

len mufs man aus der Theorie alle nach ihr möglichen Folgerungen ableiten und sie der Probe des Versuchs unterwerfen. Diefs habe ich gethan mit dem Vertrauen, dafs diese Theorie aus den härtesten Proben siegreich hervorgehen werde, und bis jetzt haben sich meine Ahnungen vollkommen bestätigt.

Nach unserer Ansicht enthält der Alkohol Wasserstoff als Wasser und Wasserstoff als Kohlenwasserstoff. Die klarste Folgerung aus den Thatsachen, die ich aus einander setzen werde, ist die, dafs sich diese beiden Zustände des Wasserstoffs bis zu dem Grade darthun lassen, dafs der Unterschied zwischen beiden, selbst in den Augen der eingenommensten Chemiker fühlbar und einleuchtend werden mufs; und wenn ich mich nicht irre, wird man künftig ohne Mühe unterscheiden, ob ein organischer Körper fertig gebildetes Wasser oder Wasserstoff in anderer Combination enthalte. Man wird überdiefs bemerken, dafs alle nach der Theorie vorausgesehenen Thatsachen sich sogleich verwirklichten, oder auch, dafs sie als empirische Thatsachen, ohne eine gemeinschaftliche Verknüpfung schon bekannt waren. Die Verkettung der Einzelheiten ist so logisch, und die natürliche Ordnung der Ideen hat mich so wohl geleitet, dafs ich meine Versuche nothwendig in derselben Ordnung, wie ich sie angestellt, beschreiben mufs.

Chloroform. — In den letzten Jahren haben die HH. Soubeiran und Liebig, fast gleichzeitig, eine sehr merkwürdige ätherische Verbindung entdeckt, die sich leicht bildet, wenn man Alkohol mit einer wäfsrigen Lösung von Chlorkalk destillirt. Nach Soubeiran wäre dieselbe eine Verbindung von Chlor mit Kohle und Wasserstoff in dem Verhältnifs, wo sie Doppelt-Kohlenwasserstoff bilden; es scheint aber nicht, als habe Hr. S. sie vollkommen rein gehabt. Nach Hr. Liebig wäre sie dagegen ein blofser Chlorkohlenstoff, bestehend aus 2 At. Kohlenstoff und 5 At. Chlor. (Ann. Bd. XXIV S. 259.)

Unter den Umständen, die mir mit der von Hrn. Liebig angenommenen Ansicht schwer vereinbar zu seyn schien, will ich nur die Dichte des Dampfes dieses Körpers anführen, die, wie mir immer schien, etwa =4,2 ist. Diese Zahl läfst sich nicht mit der Analyse des Hrn. Liebig vereinbaren, und ich zweifle nicht im Geringsten, dafs, wenn dieser geschickte Chemiker dieselbe bestimmt hätte, er gesucht haben würde, irgend eine ihm entgangene Fehlerquelle zu beseitigen.

Alle Resultate meiner Analysen stimmen unter sich und mit der Formel $CHCl_3$ überein. Diese giebt nämlich:

C	76,52	10,24
H	6,25	0,83
Cl_3	663,96	88,93
	746,73	100,00.

Dieselben Resultate stimmen auch mit der nach der Formel berechneten Dichte des Dampfs. Der Versuch gab 4,119, und die Rechnung:

$$\begin{array}{ccc} C. & H & Cl_3 \end{array}$$
$$0,8432+0,0688+7,3150=8,2270=2\times4,113.$$

Es scheint mir also erwiesen, dafs die von mir analysirte Substanz, welche alle die Kennzeichen der von Hrn. Liebig analysirten besitzt, mit der ich sie indefs nicht für vollkommen identisch ausgeben möchte, zur Formel hat: $C_2H_2Cl_6$.

Diese Zusammensetzung ist so einfach und doch so unterscheidend, dafs sie sich durch einen einfachen Versuch vollständig erweisen läfst. Die Formel $C_2H_2Cl_6$ bezeichnet nämlich einen Chlorkohlenwasserstoff, welcher der wasserfreien Ameisensäure entspricht. Kocht man also eine Portion dieser Substanz in einer verschlossenen Röhre mit einer Kalilauge, so bilden sich Chlorkalium und ameisensaures Kali, wiewohl die Substanz nicht vollständig zersetzt wird.

Die eben untersuchte Substanz besitzt indeſs nicht die Kennzeichen einer Säure, vielmehr erinnert ihre Beschaffenheit an die sinnreichen Ideen Dulongs über die Natur der wasserhaltigen Säuren und über die wesentliche Rolle des Wassers in Hervorrufung ihrer sauren Reaction. Dieſs hat mich veranlaſst diese Substanz mit dem Namen *Chloroform* zu belegen. Wie dem auch sey, so schien mir das Resultat der Analyse doch wichtig genug, es ferner zu bestätigen.

Bromoform. — Das Brom giebt eine ganz ähnliche Verbindung wie das Chlor. Um sie darzustellen, bereitet man Bromkalk, und behandelt ihn, ganz wie den Chlorkalk, mit Alkohol oder Essiggeist. Die Erscheinungen sind dieselben und man erhält gleichfalls eine ölige schwere Flüssigkeit. Diese mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, setzt sich bei Ruhe zu Boden, denn sie ist schwerer als die Säure. Man saugt sie mit einem Stechheber heraus und unterwirft sie der Destillation. Mit Chlorcalcium in Berührung gebracht, entläſst sie das Wasser oder den Alkohol, der etwa noch vorhanden war. Das Chlorcalcium schwimmt oben, da die Flüssigkeit schwerer als er ist; man muſs daher das Gemenge ab und zu umschütteln und längere Zeit stehen lassen.

Diese Verbindung ist weniger flüchtig als die vorhergehende, und sie wird daher durch Kochen mit einer Kalilauge noch leichter zersetzt, in Bromkalium und ameisensaures Kali. Die Reaction ist dabei so bestimmt, daſs sie jeden Zweifel an das Resultat der vorherigen Analyse niederschlägt. Deſsungeachtet habe ich diese Substanz einer Elementar-Analyse unterworfen; die Resultate stimmen mit den vorhergehenden, denn sie führen zu der aus der Zusammensetzung des Chloroform abgeleiteten Formel $CHBr_3$.

C	=	76,52	=	4,93
H	=	6,25	=	0,40
Br_3	=	1467,45	=	94,67
		1550,22		100,00.

Jodoform. — Das Jod bildet unter den angegebenen Umständen einen ähnlichen Körper, ich meine den, welchen Serullas entdeckte, als er eine alkoholische Jodlösung mit einer Lösung von Kali oder Natron behandelte [1]). Ich bereitete denselben mit Alkohol, Jod und Natron, wusch ihn sorgfältig und trocknete ihn darauf einige Tage lang an der Luft. Wiewohl er jetzt trocken zu seyn schien, wollte ich mich doch davon völlig überzeugen, und setzte ihn daher auf zwei Tage neben concentrirter Schwefelsäure in das Vacuum. Er wurde darauf rasch gewogen und auf gewöhnliche Weise analysirt, mit Anwendung eines recht trocknen Rohrs und eines so heifsen Kupferoxyd als es nur die Substanz ertragen konnte, d. h. eines von 60° bis 70° C. bei der Mengung und eines von 200° zur Füllung des Rohrs. Die (nach der Analyse berechneten *P.*) Resultate waren:

C	=	76,52	=	3,12
H	=	6,25	=	0,26
J_3	=	2369,25	=	96,62
		2452,02		100,00.

Diese Verbindung entspricht also gleichfalls der wasserfreien Ameisensäure, wie es die Analogie vorauszusehen erlaubte. Ihre Formel wird daher: $C_2 H_2 J_6$.

Es wird nicht unnütz seyn, hier einer Thatsache zu erwähnen, die mich an der Gegenwart des Wasserstoffs in dieser Verbindung zweifeln liefs. Vor einigen Jahren, zu einer Zeit, da ich die Natur des Jodoforms nicht kannte, wollte ich es analysiren. Ich sah bald, dafs dasselbe sehr wenig Wasserstoff enthalte und wollte dar-

1) S. *Annal. Bd. V. S. 326.*

über Gewifsheit haben. Deshalb brachte ich in eine in der Mitte gekrümmte Glocke, die mit trocknem und reimem Stickgas gefüllt war, ein Gramm Jodoform nebst Kalium. Ich dachte es würde sich, aufser Jodkalium und einem Absatz von Kohle, eine mefsbare Menge Wasserstoffgas bilden. Ich erhitzte die Glocke gelind mit einer Weingeistflamme, und schon sah ich das Kalium zum Schmelzen kommen, als die Reaction begann, das Gemenge plötzlich glühend ward, und, ehe ich auf Vorsichtsmafsregeln denken konnte, eine heftige Explosion die Glocke in tausend Stücke zerschmetterte, die mir fast alle auf den Leib flogen. Eins derselben von Zolllänge und sehr spitz flog in mein rechtes Auge, wo es glücklicherweise in der Caruncula lacrymalis stecken blieb, die davon durchschnitten ward, ohne dafs sonst ein Unglück daraus erfolgte.

Es ist zwar möglich, dieses Ereignifs durch die plötzliche Entwicklung von Joddämpfen zu erklären; allein ich glaube es wird durch die Anwesenheit des Wasserstoffs im Jodoform noch leichter begreiflich.

Das Jodoform, mit einer Kalilauge erhitzt, geräth in Schmelzung und scheint sich während des Kochens zum Theil zu verflüchtigen. Die mit Essigsäure gesättigte Flüssigkeit enthält viel Jodkalium, und wenn man sie mit salpetersaurem Silber kochen läfst, bildet sich Jodsilber und ein Absatz von metallischem Silber. Es war also durch die Einwirkung des Kalis auf das Jodoform Jodkalium und ameisensaures Kali entstanden.

Die drei Verbindungen, deren Natur ich eben kennen lernte, sind durch eine vollkommene Aehnlichkeit mit einander verknüpft, und Alles läfst mich glauben, dafs man analoge Verbindungen mit Schwefel, Phosphor, Arsenik und anderen elektronegativen Körpern wird darstellen können. Ich werde die Resultate der in dieser Hinsicht unternommenen Versuche kennen lehren.

Um die Theorie einzusehen, die ihre Bildung erklä-

ren kann, müfste man jede der Wirkungen isoliren, die beim Processe der Darstellung dieser Körper mitwirken; denn man hat gleichzeitig Chlor, Brom und Jod oder Alkali angewandt. Ich bin daher veranlafst worden die Thatsachen in Betreff der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol wieder vorzunehmen, und zwar ohne das Alkali, welches zur Erzeugung des Chloroform beigetragen hatte.

Hr. Liebig hat sich neuerdings mit diesem Studium beschäftigt. Ich habe indefs die von ihm bekannt gemachten Resultate nicht richtig finden können, was ohne Zweifel von einer geringen Verschiedenheit der von uns untersuchten Producte herrührt. Indefs da die von mir analysirten Substanzen dieselben Kennzeichen besitzen, welche er den von ihm beschriebenen beilegt, so habe ich mich auch der von ihm angenommenen Namen bedient.

Chloral. — Unter diesem Namen, der blofs an Chlor und Alkohol erinnert, bezeichnet Hr. Liebig das von ihm durch Einwirkung des Chlors auf den Alkohol erhaltene Product. Nachdem ich versucht hatte mir dasselbe auf dem von Hrn. Liebig angezeigten Wege zu verschaffen, sah ich bald ein, dafs man zu kürzeren Methoden schreiten müsse. Da ich bei verschiedenen Gelegenheiten mehr als ein Pfund Chloral bereitet habe, so halte ich die nachfolgenden Einzelheiten darüber nicht für unnütz.

Die sicherste Methode, Chloral zu erhalten, besteht darin, dafs man trocknes Chlorgas auf absoluten Alkohol wirken läfst. Man wird sich leicht eine Vorstellung von den zu nehmenden Vorsichtsmafsregeln machen, wenn ich sage, dafs zu einem halben Kilogramm wenigstens zwölf hundert Liter Chlorgas erfordert werden, und dabei ungefähr funfzehn hundert Liter Chlorwasserstoffgas entstehen.

Ich bereite das Chlor mittelst Manganhyperoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure. Der angewandte Ballon faſst 15 bis 20 Liter, kann also alles Material aufnehmen, welches zur Erzeugung der Gesammtheit des Chlors nöthig ist, so daſs ich nur Schwefelsäure hinzuzufügen brauche, in dem Maaſse als es erforderlich wird.

Das Chlorgas wird in einer luftleeren Woulfeschen Flasche aufgefangen, wo es erkaltet und einen Theil seiner Feuchtigkeit absetzt. Von da geht es in eine zweite Flasche, die Chlorcalcium enthält, dann in eine dritte leere und trockne Flasche, die zur Aufnahme des Alkohols bestimmt ist, wenn während des Versuchs eine Absorption einträte. Endlich gelangt das Chlor in den Ballon, der den Alkohol enthält, an dessen Boden es entweicht. Dieser Ballon ist mit einer Röhre versehen, welche die Dämpfe der Chlorwasserstoffsäure in ein gutes Kamin leitet.

Man entwickelt einen lebhaften Strom von Chlor, das anfangs gänzlich in Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird. So wie diese Umwandlung sich verlangsamt, wird der Alkohol gelb. Man legt nun einige glühende Kohlen unter den Ballon, und sogleich verschwindet die Farbe. Von diesem Augenblick an muſs man den Alkohol lauwarm halten, und, während man fortdauernd einen raschen Strom von Chlorgas durchleitet, seine Temperatur nach und nach erhöhen, bis die fast siedende Flüssigkeit nicht mehr auf das durchstreichende Chlor einwirkt.

Innerhalb 12 Stunden kann man so 200 Grm. Alkohol in Chloral verwandeln. Beim Arbeiten mit 5 bis 600 Grm. hat der Versuch nie drei Tage erfordert. Es ist zu glauben, daſs Hr. Liebig diesen Proceſs durch den eigends dazu erdachten Apparat erschwert hat, denn nach ihm würde es 12 bis 14 Tage zur Erlangung desselben Resultats bedurft haben.

Die im Ballon zurückbleibende Flüssigkeit wird mit dem zwei- oder dreifachen Volume concentrirter Schwe-

felsäure gemischt, das Gemenge in eine Retorte gethan und sogleich einer gemäfsigten Destillation unterworfen. So wie das Feuer einwirkt, sammelt sich das Chloral auf der Oberfläche der Säure, in Gestalt eines klaren und sehr flüssigen Oels, das sich rasch verflüchtigt. Sobald die ölige Schicht verschwunden ist, bricht man die Destillation ab.

Das flüchtige Product wird in einem Ballon mit Thermometer gebracht, und darin sieden gelassen, bis der Siedpunkt auf 94° oder 95° C. gestiegen ist. Anfangs ist dieser weit niedriger; allein bald gelangt er auf diesen festen Stand.

Die rückständige Flüssigkeit wird wiederum mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, und dann abermals sieden gelassen. Endlich bringt man das Product in eine Retorte, in welche man etwas gelöschten und darauf frisch roth geglühten Kalk gethan hat. Man destillirt dann in einem Bade von Kochsalz, und erhält so Chloral, das ich als ganz oder sehr nahe rein betrachte.

Diese Reinigungsmethoden sind den von Hrn. Liebig angewandten ähnlich. Ich werde also nur in einigen Worten ihren Zweck und ihre Wirkung auseinandersetzen.

Die Schwefelsäure wird angewandt, um den der Einwirkung des Chlors entgangenen Alkohol abzuscheiden. Sie hält diesen Alkohol zurück oder verwandelt ihn in Aether; sie bemächtigt sich überdiefs des Wassers, welches das rohe Chloral begleitet. Durch das Sieden des mit Schwefelsäure behandelten Chlorals befreit man es von der Chlorwasserstoffsäure, dem Schwefeläther oder selbst völlig von dem etwa noch zurückgebliebenen Alkohol. Durch die Rectification über Aetzkalk befreit man endlich das Chloral von der rückständigen Chlorwasserstoffsäure, und sobald man die Temperatur mäfsigt, bleibt das Chloralhydrat in der Retorte zurück, denn dessen Siedpunkt ist weit höher als der des wasserfreien Chlorals.

Hr. Liebig bemerkt mit vollem Recht, dafs man vermeiden müsse, einen Ueberschufs von Kalk anzuwenden. In der That, so wie die Substanz fast verflüchtigt ist und der Kalk befindet sich mit Chloraldampf zusammen, so stellt sich eine der lebhaftesten Reactionen ein, der Kalk wird glühend, und alles Chloral wird zerstört und durch ein gelbliches Oel ersetzt, welches sich verflüchtigt, das ich aber nie untersucht habe. Chlorcalcium und eine braune Substanz bleiben zurück.

Sobald man wasserfreies Chloral hat, braucht man es nur mit seinem gleichen Volume Wasser zu vermengen, um Chloralhydrat zu erhalten. Es löst sich mit Erwärmung, und die Flüssigkeit, im Vacuo und selbst an der Luft abgedampft, liefert die schönsten Krystalle von Chloralhydrat.

Wasserfreies Chloral. — Wie ich es erhalten, ist das wasserfreie Chloral eine farblose, ölige, neutrale, eigenthümlich und durchdringend riechende Flüssigkeit, die auf Silbersalze keine Wirkung ausübt. Sie ist sehr ätzend, vor Allem wenn die Haut dem Dampf der siedenden Flüssigkeit ausgesetzt wird. Die Salpetersäure schien mir, selbst heifs, ohne Wirkung auf dasselbe. In Chlorgas zum Sieden gebracht oder in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlicht ausgesetzt, erleidet es keine Veränderung. Es färbt sich nur blafsgelb, so wie es mit dem Chlor in Berührung kommt, indem es etwas von diesem löst.

Die verschiedenen Resultate meiner Analysen geben für das Chloral die Formel: $C_4 H_2 Cl_6 O_2$.

Die Dichte des Chloraldampfs nach dieser Formel berechnet, ist 5,061; der Versuch gab im Mittel 5,05.

Durch Basen, wie Kali, Natron, Baryt u. s. w., selbst Ammoniakflüssigkeit, verwandelt sich das Chloral unter Einwirkung des Wassers in Chloroform und Ameisensäure. Seine Formel erklärt diese Reaction vollkommen. In der That kann man das Chloral ansehen als bestehend aus gleichen Volumen von Chloroform und Koh-

lenoxyd, und bekanntlich bildet das Kohlenoxyd, wenn es sich mit Wasser verbindet, Ameisensäure. Diese Reaction des Chlorals kann auf folgende Weise dargestellt werden:

$$C_4O_2H_2Cl_6 + H_2O = C_2H_2O_3 + C_2H_2Cl_6.$$

Da aber das Chloroform seinerseits ebenfalls durch eine siedende Alkalilauge zur Bildung eines Metallchlorids und eines ameisensauren Salzes Anlafs giebt, so begreift man, dafs ein Antheil dieses Körpers genau auf dieselbe Weise zerlegt werden mufs, um so mehr, da er bei Einwirkung der Base im Entstehen begriffen ist. Daraus entspringt eine neue Quantität sowohl vom ameisensauren Salz wie vom Chlorid.

Ich würde meine Formel dieser Probe unterworfen haben, wenn ein Versuch des Hrn. Liebig mir nicht die Mittel geliefert hätte, mich desselben zu entheben. Er sah, dafs bei der Zersetzung des Chlorals durch Barytwasser auf 1 Atom Chlorbarium 2,1 Atome ameisensauren Baryts gebildet werden. Ich finde durch meine Formel, dafs sich hätten 2,2 Atome von letzterem bilden müssen, was besser mit der Erfahrung stimmt, als der von Hrn. Liebig selbst angestellte Calcül, nach dem sich 2,5 Atome bilden sollen.

Chloralhydrat. — Ich habe bereits gesagt, dafs das Chloral sich unter Wärmeentwicklung in Wasser löst und dafs die Lösung im trocknen Vacuo zu einer weifsen Masse krystallisirt. Dieselbe Masse erhält man durch freiwillige Verdunstung an der Luft; das Chloral krystallisirt dabei sogar regelmäfsig und nimmt eine rhomboidale Form an.

Die Analyse des Chlorals schien mir leicht, und, als Mittel zur Prüfung der vorhergehenden Formeln, beachtenswerth. Das von mir analysirte war immer im Vacuo getrocknet, und zwar, nachdem es gepülvert worden, denn die krystallinische Masse hält beigemengtes Wasser zurück.

Meine Analysen führen zu der sehr einfachen Formel: $C_4 H_2 Cl_6 O_2 + H_4 O_2$, nach welcher jedes Volum Chloral mit einem Volume Wasserdampf verbunden und die Zusammensetzung in Gewichtstheilen folgende ist:

C_4	= 306,08	=14,7
H_6	= 37,50	= 1,7
Cl_6	=1327,92	=64,1
O_4	= 400,00	=19,5
	2071,50	100,0.

Nach dieser Zusammensetzung läfst sich, wie man sieht, das Chloralhydrat betrachten als Chlorwasserstoffsäure und Kohlenoxyd. Nichts deutet aber an, dafs die Elemente auf diese Weise vereinigt seyen, im Gegentheil beweist Alles, dafs wir eine blofse Verbindung von Chloral mit Wasser haben.

In der That fand ich die Dichte des Dampfs =2,76. Nimmt man nun die Dichte des wasserfreien Chlorals und die des Wasserdampfs, so findet man:

1 Vol. Chloral	=5,061
1 Vol. Wasserdampf	0,620
	5,681 und $\frac{1}{2} \times 5{,}681 = 2{,}840$ [1])

Mithin besteht das Chloralhydrat aus einem Volume wasserfreien Chlorals und einem Volume Wasserdampf, ohne Verdichtung.

Unlösliches Chloral. — Mit diesem Namen bezeichnet Hr. Liebig eine sonderbare Substanz, die sich bildet, wenn man Chloral in gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure überläfst. Um sie zu erhalten brachte ich in eine Flasche mit eingerie-

1) Dafs diese Zahl mit der Beobachtung stimmt, wäre übrigens an sich kein Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Zusammensetzung; denn $1\frac{1}{2}$ Vol. $Cl_2 H_2 + 1$ Vol. CO geben genau dasselbe Resultat. Nur die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Zusammensetzung ist es, weshalb Keiner sie annehmen wird. *P.*

benem Stöpsel reines Chloral und das fünf- bis sechsfache Volum käuflicher Schwefelsäure. Die Flasche wurde darauf verstöpselt. Am andern Morgen fand sich das Chloral verwandelt in eine weifse, undurchsichtige und ziemlich feste Substanz. Ich wartete einige Tage, rührte darauf das Ganze in Wasser und zerrieb dabei sorgfältig die Substanz, um das Auswaschen zu erleichtern. Ich brachte dann Alles auf ein Filtrum, und wusch es mit siedendem Wasser, so lange die Flüssigkeit sauer erschien.

Das auf dem Filtrum gebliebene weifse Pulver wurde erst an der Luft und dann im Vacuo getrocknet. Da ich aber gewahrte, dafs die Substanz fortwährend an Gewicht verlor, so analysirte ich die blofs an der Luft getrocknete Substanz; diese gab aber dieselben Resultate wie die im Vacuo getrocknete. Es scheint also, als sey diese Substanz im trocknen Vacuo sublimirbar.

Das Product besitzt sonderbare Eigenschaften. Es ist selbst in siedendem Wasser wenig löslich; Alkohol und Aether lösen es gleichfalls nicht. Heifse Schwefelsäure und Alkali-Lösungen verhalten sich gegen dasselbe fast wie gegen Chloral. Erhitzt man es in einem Oelbade bis 150° und selbst bis 200° C., so sieht man es destilliren, ohne dafs es schmilzt. Das Destillat ist jedoch sehr dünnflüssig und krystallisirt auf die Weise des Chloralhydrats. Es bleibt eine unbestimmbare Spur Kohle zurück. Die Substanz scheint sich demnach gänzlich, aber modificirt zu verflüchtigen.

Alle diese Eigenschaften pafsten so gut zu einer mit dem Chloralhydrat isomeren Substanz, dafs ich vermuthete, ich würde bei ihrer Analyse wieder die Zusammensetzung des Chlorals bekommen. Ganz im Gegentheile fand ich aber bei diesem unlöslichen Chloral eine Zusammensetzung, welche zeigt, dafs es in Folge einer ziemlich verwickelten Reaction zwischen den Elementen des Chlorals gebildet worden seyn mufs. Ich wiederholte da-

her die Analysen mehrmals mit der Vorsicht, dabei neue (d. h. zu verschiedenen Zeiten bereitete) Producte anzuwenden; allein die Zusammensetzung erwiefs sich constant; da nun überdiefs die Substanz wegen ihrer Unlöslichkeit leicht darzustellen ist, so glaube ich nicht, dafs sich ein Fehler in die Analyse eingeschlichen habe. Ich erhielt die Resultate:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	17,82	17,70	17,75
Wasserstoff	1,11	1,20	1,10
Chlor			67,74
Sauerstoff			13,41
			100,00.

Die sehr einfache Formel: $C_3 H_2 O_2 Cl_4$ schien dieser Analyse zu entsprechen; allein sie gäbe 17,2 Kohlenstoff und 66,7 Chlor, Zahlen, die offenbar zu klein sind. Die letzte der obigen Analysen hatte gerade zum Zweck, die Resultate in Bezug auf diese Formel zu prüfen; allein man sieht, dafs sie gleiche Zahlen gab wie die beiden vorhergehenden. Die rohe Formel, welche dem Mittel aus den Analysen entspricht, ist ziemlich zusammengesetzt, nämlich $C_{12} H_8 Cl_{16} O_7$, und giebt:

C_{12}	= 918,24	17,62
H_8	= 50,00	0,96
Cl_{16}	= 3541,12	67,98
O_7	= 700,00	13,44
	5209,36	100,00.

Vergleicht man diese Formel mit der des Chlorals, so sieht man, dafs sie vorgestellt wird durch drei Atome Chloral, welche zwei Atome Chlor verloren und ein Atom Wasser aufgenommen haben.

Kehren wir jetzt zu der Gesammtheit der obigen Resultate zurück, so sehen wir, dafs es leicht ist, nicht *blofs* alle dabei beobachteten Reactionen zu erklären, son-

dern auch viele andere, die auf den ersten Blick wenig dahin zu gehören scheinen.

Man sieht, bei erschöpfender Einwirkung des Chlors auf den Alkohol, behält dieser seinen Kohlenstoff und Sauerstoff unverändert, dagegen verliert er von zwölf Atomen Wasserstoff zehn, und nimmt dafür sechs Atome Chlor auf.

$$4 \text{ Volume Alkohol} = \begin{cases} 4 \text{ Vol. Kohlenstoff} & = C_4 H_8 \\ 4 \text{ Vol. Wasserdampf} & = H_4 O_2 \end{cases}$$

und 16 Vol. Chlor liefern zuletzt:

20 Vol. Chlorwasserstoff $= C_{10} H_{10}$

4 Vol. Chloral $= C_4 O_2 H_2 Cl_6$.

Es giebt also jedes Volum Alkohol zuletzt ein Volum Chloral.

Studirt man diese Resultate aufmerksam, so sieht man überdiefs, dafs die zehn dem Alkohol entzogenen Atome Wasserstoff nur durch sechs Volume Chlor ersetzt worden sind. Nun wufste ich aus den Versuchen über die Einwirkung des Chlors auf das Terpenthinöl, dafs jedes fortgenommene Volum Wasserstoff durch ein gleiches Volum Chlor ersetzt wird, was übrigens mit dem Resultat übereinstimmt, welches Hr. Gay-Lussac bei Behandlung des Wachses mit Chlor erhielt. Ich mufste also erwarten, dafs die zehn vom Alkohol verlorenen Volume Wasserstoff durch zehn Volume Chlor ersetzt werden würden, was aber nicht der Fall ist.

Die Ursache dieses Unterschiedes ist leicht einzusehen. Der Alkohol kann gedacht werden als Wasser mit Kohlenwasserstoff, und sobald man annimmt, dafs das Chlor auf den Wasserstoff des Wassers ganz anders wirkt, als auf den Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs, hat man den Schlüssel zu der scheinbaren Anomalie. Man begreift nach dieser Unterscheidung, dafs Chlor und Alkohol hier wirklich Kohlenwasserstoff, Wasser und Chlor vorstellen. Werden diese Körper in Berührung gebracht, so begreift man, dafs das Chlor die Zersetzung des Was-

sers veranlafst, sich mit dem Wasserstoff zur Chlorwasserstoffsäure verbindet, und dem Kohlenwasserstoff die Fähigkeit läfst, sich mit dem Sauerstoff des Wassers zu vereinigen. Man hat demgemäfs:

$$C_4H_{12}O_2 + Cl_4 = C_4H_8O_2 + Cl_4H_4.$$

Allein die Formel $C_4H_8O_2$ ist nichts anderes als die des Essigäthers; es war daher wesentlich zu ermitteln, ob dieser Aether hiebei gebildet werden könnte.

Ich nahm eine Flasche, welche drei Liter trocknes Chlor enthielt und schüttete sechs Gramm Alkohol hinein, was ungefähr den von der Formel angezeigten Verhältnissen entspricht. Die Flasche erhitzte sich stark und in kurzer Zeit verschwand das Chlor. Die Flüssigkeit auf einen Ueberschufs von Kreide in eine Retorte gegossen, zerfiel sogleich, als sie erwärmt wurde, in zwei Schichten. Die eine, sehr leicht, sehr dünnflüssig und ätherisch, liefs sich im Wasserbade gänzlich überdestilliren; sie war dann vollkommen neutral und besafs im hohen Grade die Eigenschaften des Essigäthers.

Setzt man zu Alkohol portionenweis Kalk nach Maafsgabe wie er durch das Chlor verschwindet, so kann man die Action nach Belieben mäfsigen, und erhält auf diese Weise den Essigäther in weit gröfseren Mengen als auf dem vorherigen Wege.

Endlich braucht man bei der Bereitung des Chloräthers die obenaufschwimmende Flüssigkeit, nachdem man sie von diesem Aether getrennt hat, nur mit Kreide zu sättigen und im Sandbade zu destilliren, um sich von der Anwesenheit des Essigäthers darin zu überzeugen. Mehre Chemiker haben ihn bereits in diesem Producte aufgefunden [1]).

Allein ich glaube versichern zu können, dafs der Essigäther, diefs erste Product der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol, in dem Maafse verschwindet als der Chloräther gebildet wird. In der That nimmt man Al-

1) Diese Annal. Bd. XXIV S. 281 und Bd. XIV S. 538. P.

kohol, der mit Chlor behandelt worden, bis sich Chloräther zu zeigen anfängt, so kann man viel Essigäther von ihm abscheiden. Nimmt man dagegen Alkohol, der bis zur aufhörenden Bildung von Chloräther mit Chlor behandelt worden, so findet man nur Spuren von Essigäther darin, die bloſs durch den Geruch zu erkennen, aber weder durch Wasser noch durch Chlorcalciumlösung abzuscheiden sind.

Dieſs gesetzt, sieht man, daſs sich bei der Einwirkung des Chlors anfangs aus 4 Volumen Alkohol zwei Volume Essigäther bilden, indem der Alkohol 4 Volume Wasserstoff verliert und damit 8 Volume Chlorwasserstoffsäure bildet, ohne daſs das Chlor sich mit den übrigen Elementen des Alkohols vereinigt.

Von diesem Punkte an, der die Gränze bezeichnet, bei welcher alles Wasser des Alkohols verschwunden ist, tritt die Einwirkung des Chlors in die oben angegebene Regel. Es bleiben uns in der That $C_4 H_8 O_2$, die, indem sie H_6, verlieren, genau Cl_6 aufnehmen, um 4 Vol. Chloral zu bilden.

Dividirt man demnach die Reaction zu diesen beiden Epochen, so hat man folgende Verhältnisse:

$$C_4 H_8 + H_4 O_2 + Cl_4 = C_4 H_8 O_2 + Cl_4 H_4$$
$$C_4 H_8 + Cl_{12} = C_4 H_2 Cl_6 O_2 + Cl_6 H_6.$$

Verhältnisse, genau wie sie seyn müssen nach der Theorie, die den Alkohol als gebildet aus gleichen Volumen Wasserdampf und Kohlenwasserstoffgas betrachtet. Wenn man solche Thatsachen mit Aufmerksamkeit untersucht, können wenig Zweifel über die wahre Natur des Alkohols übrig bleiben.

Die Regel über die Einwirkung des Chlors, welche sich aus den vorhergehenden Versuchen ergiebt, läſst sich gewiſs auf alle Körper anwenden, die entwasserstoffend wirken. Ich habe versucht mir auf diese Weise die wohl bekannte Wirkung des Sauerstoffs auf den Alkohol, d. h. die Erscheinungen der Essigbildung zu erklären.

Es steht gegenwärtig fest, dafs der Alkohol du blofse Aufnahme von Sauerstoff unter Bildung von W ser in Essigsäure verwandelt wird. In Ermanglung recter entscheidender Versuche kann schon ein blof Vergleich der Zusammensetzung des Alkohols und Essigsäure die Zweifel in dieser Beziehung zerstreu Allein nach welchem Gesetze geschieht diese Reacti Diefs, was noch keine Person zu erklären wufste, ich hier versuchen zu erläutern.

Klar ist, dafs der Sauerstoff, bei seiner Einwirk auf den Alkohol, nicht auf das in diesem enthaltene W ser reagiren kann, und dafs, wenn er auf den Kohl wasserstoff wirkt, jedes fortgehende Atom Wassers durch ein halbes Atom Sauerstoff ersetzt werden m Und diefs geschieht in der That bei der Essigbildu Läfst man Sauerstoff auf Kohlenwasserstoff einwirk in der Weise, dafs letzterem 4 Volume Wasserstoff zogen werden, so müssen diese durch zwei Volume Sau stoff ersetzt werden, und diefs angenommen, findet s der Alkohol in Essigsäure verwandelt.

Denn man hat:

$$C_4H_8 + O_4 = H_4O_2 + C_4H_4O_2$$

H_4O_2		H_4O_2
$C_4H_{12}O_2$		$C_4H_8O_4$
Alkohol		wasserhaltige Essigsäure

Diese Erklärung scheint mir richtig. Diefs ist üi gens das erste Mal, dafs man versucht hat, die so leic Umwandlung des Alkohols in Essigsäure auf eine ra nelle Weise zu erklären.

Geht man von dem oben angegebenen Gesichtspu aus, so sieht man, dafs, wenn man dem Kohlenwas stoff die Gesammtheit seines Wasserstoffs nimmt, 4 Sauerstoff zur Ersetzung desselben erforderlich sind. so modificirte Alkohol findet sich dann in Ameisensä verwandelt. Man hätte demnach bei gehörigem Verstä

nifs der Theorie der Essigbildung mit Sicherheit voraussehen können, dafs unter einem stärker oxydirend wirkenden Einflufs als dem der Luft, der Alkohol sich in Ameisensäure verwandeln würde. Diefs ist es auch, was Hr. Döbereiner vor langer Zeit verwirklicht hat, als er ein Gemenge von Alkohol, Manganhyperoxyd und Schwefelsäure der Destillation unterwarf. Diefs Resultat läfst sich folgendermafsen ausdrücken:

$$C_4H_8 + O_8 = H_8O_4 + C_4O_4$$

$$\begin{array}{cc} \underline{H_4O_2} & \underline{H_4O_2} \\ C_4H_{12}O_2 & C_4H_4O_6 \\ \text{Alkohol} & \text{Ameisensäure.} \end{array}$$

Man sieht hier noch deutlicher wie bei der Erzeugung der Essigsäure, dafs das Wasser des Alkohols unverletzt bleibt, und in die neue Verbindung eintritt, um die Elemente der Säure zu vervollständigen.

Die *Holländische Flüssigkeit*, über welche Hr. Liebig und ich neuerdings Beobachtungen bekannt gemacht haben [1]), besteht nach meiner Analyse aus gleichen Volumen Chlor und Kohlenwasserstoff, während Hr. Liebig annimmt 8 Volume Kohle, 15 Volume Wasserstoff und 8 Volume Chlor. Da diese Flüssigkeit mir Gelegenheit darbot, die vorhin aufgestellte Regel zu prüfen, und ich überdiefs längst wünschte, die Analyse derselben wieder vorzunehmen, so habe ich diefs jetzt gethan.

Ich bereitete einige Unzen dieser Flüssigkeit, indem ich Kohlenwasserstoffgas, bereitet aus $1\frac{1}{2}$ Kilogrammen Alkohol, gleichzeitig mit feuchtem Chlorgas in einen Ballon treten liefs, und dafür sorgte, dafs das Chlor nie im Ueberschufs vorhanden war. Das Product wurde erst mit Wasser, dann mit schwacher Kalilauge gewaschen, und, nachdem es von dieser abgegossen worden, im Sandbade über Chlorcalcium destillirt. Es blieb, wie vorauszusehen, Chloräther in der Retorte zurück. Da ein

1) Diese Annalen, Bd. XXIV S. 282 und 582.

wenig Chloräther hatte übergehen können, so destillirte ich die Substanz abermals über Kalistücke ab. Der schwachbraune Rückstand zeigte auch in der That, dafs etwas Chloräther durch das Kali zersetzt worden war. Ich nahm nun die Substanz abermals vor, schüttelte sie mit concentrirter Schwefelsäure und destillirte sie im Wasserbade von dieser Säure ab. Endlich destillirte ich sie über fein gepülverten wasserfreien Baryt. Ein in die Retorte gestecktes Thermometer zeigte während der ganzen Destillation beständig 85° C. Das Barometer stand auf 0m,770.

Die Flüssigkeit, welche ich vordem untersuchte, siedete bei 86°. Dieser geringe Unterschied kann vom Thermometer herrühren. Die von Hrn. Liebig analysirte Flüssigkeit siedete dagegen bei 82°,4 C. Ich habe niemals Holländische Flüssigkeit von einem so niedrigen Siedpunkt gehabt.

Diejenige, welche ich zuletzt nach Behandlung mit Baryt erhielt, gab mir bei der Analyse folgende Resultate: 0,219 Wasser und 0,528 Kohlensäure von 0,589 Substanz. Diefs macht:

Kohlenstoff	24,80
Wasserstoff	4,13
Chlor	71,07
	100,00.

Nach der allgemein angenommenen Formel, welche meine älteren Versuche bestätigen, würde man haben:

C	= 76,52	— 24,65
H_2	= 12,50	— 4,03
Cl	= 221,32	— 71,32
	310,34	100,00.

Man sieht, dafs meine neue Analyse so gut mit dieser Rechnung übereinstimmt, wie es nur irgend eine Analyse thun kann.

Die Unterschiede zwischen meinen und Hrn. Liebig's Resultaten kann ich mir nicht erklären. Vielleicht wird die Holländische Flüssigkeit zuweilen von einer andern Substanz begleitet; allein die Beständigkeit, welche die von mir analysirte während der ganzen Destillation in ihrem Siedpunkt zeigte, läfst mich nicht glauben, dafs sie etwas Fremdartiges einschlofs.

Mittlerweile kann ich annehmen, dafs die von mir analysirte Flüssigkeit Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoff zu gleichen Volumen enthalte. Diefs zugegeben, bietet sie eine sehr niedliche Reaction dar, welche unter die vorhin aufgestellte Regel gehört. Wie bekannt bildet sich, wenn Chlor auf die Holländische Flüssigkeit im Sonnenlicht wirkt, ein ganz vom Wasserstoff freier Chlorkohlenstoff, und nach der bereits angezeigten Regel müssen 4 Volume Chlorwasserstoffsäure entstehen und zwei Volume Chlor in die erzeugte Verbindung eintreten. Mithin mufs sich nach dieser Regel ein Chlorkohlenstoff erzeugen, der zwei Volume Kohlenstoff und drei Volume Chlor enthält. Bekanntlich ist aber diefs gerade der von Faraday dargestellte Chlorkohlenstoff.

Die Chemiker wissen, dafs die Cyanwasserstoffsäure, wenn sie in Chlorcyan verwandelt wird, ein Volum Wasserstoff verliert und dafür genau ein Volum Chlor aufnimmt.

Das von Cyanwasserstoffsäure befreite Bittermandelöl verwandelt sich an der Luft in Benzoësäure. Es verliert dabei zwei Volume Wasserstoff und nimmt dafür ein Volum Sauerstoff auf, wie es die obige Regel verlangt.

Derselbe Körper, mit Chlor behandelt, verliert zwei Volume Wasserstoff und nimmt dafür genau zwei Volume Chlor auf, wie sich voraussehen liefs.

Es ist daher nicht zu gewagt, den Satz aufzustellen, dafs jede wasserstoffhaltige organische Substanz bei Behandlung mit einem dehydrogenirenden Körper eine *aequi-*

valente Menge dieses Körpers für den verlierenden Wasserstoff aufnimmt. Wohl verstanden, daſs wenn das so gebildete Product sich mit der reagirenden Substanz vereinigen kann, diese Verbindung zu Stande kommt und die wahren Kennzeichen der Reaction versteckt. Ist man aber einmal darauf vorbereitet, so wird es leicht die ursprünglichen Producte von den nachfolgenden zu unterscheiden. Die Chemiker werden so häufig Gelegenheit haben diese Regel der Probe des Experiments zu unterwerfen, daſs man hoffen darf in kurzer Zeit zu erfahren, bis wie weit sie verallgemeinert zu werden verdient.

Ich will hier noch eine merkwürdige Thatsache anführen, in sofern die Erklärung, welche ich von derselben gebe, dazu dienen kann, wenigstens bis zu einem gewissen Punkte, die von vielen Chemikern beobachteten und von Hrn. Berzelius noch jetzt nicht angenommenen Resultate zu verstärken. Ich meine die Zusammensetzung des Zuckers. Der berühmte schwedische Chemiker nimmt mehr Wasserstoff darin an, als zur Bildung von Wasser mit dem vorhandenen Sauerstoff erforderlich wäre. Die HH. Gay-Lussac und Thénard, Prout, ich selbst, und alle Chemiker, die den Zucker analysirt, haben keinen überschüssigen Wasserstoff darin gefunden, was mit der von uns nach der bekannten Wirkung der Hefe aufgestellten rationellen Formel übereinstimmt. Wir betrachten den Zucker als einen Kohlensäure-Aether.

Nun weiſs man seit langer Zeit, daſs der Zucker, wenn er durch Salpetersäure oxydirt wird, in Oxalsäure übergeht, und wenn meine Regel richtig ist, muſs dem nach unserer Formel so seyn, denn der Zucker enthält 12 At. Kohlenstoff, 5 At. Sauerstoff und 10 At. Wasserstoff. Wenn von diesen 10 At. Wasserstoff zwei als Wasser vorhanden sind, so müssen sie ohne Ersetzung verschwinden; die übrigen acht werden aber durch 4 At. Sauerstoff ersetzt, und diese, verbunden mit dem schon

im Zucker enthaltenen 5 At. Sauerstoff und mit dessen ganzen Kohlenstoffgehalt, geben $C_6 O_9$, d. h. 3 At. Oxalsäure. Wenn der Zucker nicht ein Atom Wasser in Verbindung enthielte, würde die Regel, die ich jetzt aufstelle, nicht anwendbar auf ihn seyn.

Alle diese neuen oder schon bekannten Thatsachen schliefsen sich so eng an die in unserer Abhandlung über die Aetherarten vorgetragene Theorie, dafs ich Ursache habe zu glauben, sie werde künftig als eine beachtungswürdige Führerin zu betrachten seyn. Es bleibt nur noch übrig, verschiedene mir zweifelhaft scheinende Punkte aufzuklären; ich werde es thun, sobald als es meine Geschäfte erlauben, und mir dann die Ehre geben, meine Resultate, wie sie auch ausfallen, der Academie mitzutheilen. Man fühlt wohl, dafs, wenn auch unsere Theorie, ungeachtet so vieler neuen Untersuchungen, noch aufrecht steht, sie doch vor Thatsachen, die uns noch nicht bekannt waren, fallen könnte, obgleich uns daraus kein Vorwurf zu machen seyn würde. Diese Theorie wird, wie so viele andere, ihre Zeit gehabt haben, allein indem sie der organischen Chemie einen nicht zu läugnenden Impuls ertheilte, wird sie derselben doch einen grofsen Dienst erwiesen haben.

XCIX. *Ueber die Lagerstätte des Platins im Ural.*

Die bisher bekannt gewesenen platinführenden Sandlager in der Nähe von Nischne-Tagilsk liegen bekanntlich alle auf dem Westabhange des Urals. Sie finden sich in kleinen Thälern, die auf einer sumpfigten, mit Wald bedeckten und von NW. nach SO. streichenden Hochebene Martian ihren Anfang nehmen, auf welcher hiernach wahr-

scheinlich das ursprüngliche Vorkommen des Platins zu suchen ist. Der Platinsand ist in den nördlicheren Thälern auf Chloritschiefer, in den südlicheren auf Serpentin abgelagert, und besteht auch gröfstentheils aus nichts anderem, als aus mehr oder weniger zerriebenem Chloritschiefer und Serpentin in den nördlicheren und aus zerriebenem Serpentin allein in den mehr südlich gelegenen Thälern. Quarz, der in dem Goldsande des Urals so häufig vorkommt, da er wahrscheinlich auf der ursprünglichen Lagerstätte des Goldes das Ganggestein gebildet hatte, wie diefs bei dem noch jetzt entstehenden Golde im Ural und fast überall der Fall ist, findet sich in dem Platinsande nur in äufserst geringer Menge, und Brauneisenstein, durch Zersetzung von Eisenkies entstanden, auch ein sehr häufiger Begleiter des Goldes, kommt darin gar nicht vor. Dagegen findet sich noch in dem Platinsande häufig Chromeisenstein, in Körnern, deutlichen Octaëdern, oder in gröfseren körnigen Stücken, welche nicht selten Platin eingewachsen enthalten [1]). Ein sehr lehrreiches Stück der Art befindet sich in dem Königl. mineralogischen

1) Berzelius, Frick und Wöhler, die sich mit der Untersuchung der bei der Reinigung des Platins abfallenden Rückstände beschäftigten, haben darin auch Titansäure gefunden. Da sie von so vielen ausgezeichneten Chemikern angegeben wird, so ist an ihrem Vorhandenseyn in den Rückständen nicht zu zweifeln, wenngleich ich bei einer sorgsamen Untersuchung des Platinsandes sowohl, als auch der Platinrückstände keine Substanzen gefunden habe, die als bekannten Bestandtheil Titansäure enthielten. Dafs sie, wiewohl angegeben ist, in der Verbindung mit Eisenoxyden als Titaneisen, darin vorkomme, scheint mir nicht wahrscheinlich, da ich unter den Krystallen, die sich in dem Platinsande finden, nur die Octaëder des Chromeisensteins, nie aber Rhomboëder, in welchen das Titaneisen krystallisirt, bemerkt, und was ich von Körnern vor dem Löthrohre untersucht habe, immer die so deutlichen Reactionen des Chromeisens, nie aber die des Titaneisens zeigten. Es mufs hiernach also ungewifs bleiben, in welcher Verbindung die Titansäure in dem Platinsande vorkommt.

Museum von Berlin, und ist, wie die meisten übrigen grö-fseren Platinstücke der Sammlung, ein Geschenk des Hrn. Al. v. Humboldt, der es von seiner Reise im Ural mitgebracht hatte. Eben so finden sich in dem Platinsande zuweilen Stücke Serpentin mit eingesprengtem Chromeisenstein, wonach es also wahrscheinlich wurde, da auch das Platin ursprünglich in Serpentin eingewachsen vorkommt. Diese Vermuthung ist jetzt zur Gewifsheit geworden, da nach einem Schreiben des Hrn. Schwetsow, Verwalter der den Hrn. Demidow gehörigen Kupferhütten zu Nischne-Tagilsk, an Hrn. Al. v. Humboldt, man nun auch in dem Platinsande ein Stück Serpentin gefunden hat, worin Chromeisenstein und Platin zusammen eingewachsen ist.

Gold kommt in dem Platinsande von Nischne-Tagilsk nicht vor, oder nur in sehr geringer Menge in dem Platinsande des am nördlichsten gelegenen Suchowissem genannten Thales. Auf den östlichen Gehängen der Hochebene Martian hatte man indessen schon zur Zeit der Reise des Hrn. von Humboldt Lager von Goldsand aufgefunden, der Platin, aber nur in sehr geringer Menge, beigemengt enthielt. Die darauf angelegten Goldwäschen liegen an dem östlichen Abhange in den tieferen Theilen kleiner Thäler ganz in der Nähe des grofsen Hüttenteiches von Tscherno-Istotschinsk, einer Eisenhütte, die von Nischne-Tagilsk 23 Werste gegen SSW. entfernt ist. Nach dem eben erwähnten Schreiben des Hrn. Schwetsow hat man jetzt auch in dem oberen Gehänge dieser Theile Sand gefunden, der sehr reich an Platin ist, so dafs jetzt dieses Metall also auch auf der Ostseite des Uralrückens bei Nischne-Tagilsk vorkommt, und die zuerst von Schwetsow über den ursprünglichen Sitz des Platins ausgesprochene Vermuthung immer wahrscheinlicher wird.

Bekanntlich findet man das Platin in dem Platinsande von Nischne-Tagilsk zuweilen in Stücken von be-

deutender Gröfse. Ein solches Stück, 3 Pfund $6\frac{1}{2}$ Loth (Preufs. Gewicht) schwer, brachte Hr. Al. von Humboldt von seiner Reise nach Sibirien mit; es war ein Geschenk an Sr. Maj. den König von den Hrn. Demidow, und macht jetzt einen Schmuck des hiesigen Königlichen mineralogischen Museums aus. Daselbst befindet sich auch ein Modell von dem Stücke, welches zur Zeit der Reise des Hrn. v. Humboldt das gröfste war, welches man gefunden hatte, und welches ein Gewicht von $10\frac{2}{3}$ Russischen Pfunden (von denen 8 auf 7 Preufsische gehen) besitzt. Seit dieser Zeit hat man noch gröfsere gefunden, und Hr. Schwetsow erwähnt in seinem Schreiben an Hrn. v. Humboldt, dafs man ganz neuerlich ein Stück von 20 Russischen Pfunden gefunden habe, das nun schon das dritte von dieser Gröfse sey. Er bemerkt ferner, dafs er auf den erwähnten Goldwäschen auch ein Stück Chromeisenstein mit Gold gefunden habe. Dergleichen Stücke, und nicht blofs von Chromeisenstein, sondern auch von Serpentin, mit eingesprengtem Golde, hatte man auch schon früher in einem Goldsandlager in der Nähe von Kyschtim, südlich von Katharinenburg im Ural, gefunden, welches zeigt, dafs das Gold auch ähnlich dem Platin in Serpentin eingewachsen vorkomme, und sich nicht allein auf Gängen im Quarz finde, wenngleich man bis jetzt im Ural Gold im anstehenden Serpentin eben so wenig wie Platin gefunden hat.

G. Rose.

C. *Berichtigung.*

In dem XXVII Bd. dieser Annalen (den ich durch Zufall erst ganz kürzlich erhielt) findet sich S. 627 eine Notiz von F. Wöhler »über eine leichte Darstellungsweise des übermangansauren Kali's, worin folgende Stelle vorkommt: »Vermischt man dieses Salz (den mangansauren Baryt) mit Wasser und leitet Kohlensäuregas hindurch, so wird es nach und nach in übermangansauren Baryt verwandelt, der sich mit rother Farbe im Wasser auflöst. Auf diese Weise stellte Fromherz seine Mangansäure dar, die also in der That nichts anderes als übermangansaurer Baryt war.« — Schon früher hatte E. Mitscherlich in seiner interessanten Abhandlung über die Mangansäure etc. im XXV. Bande dieser Annalen, S. 297, bemerkt: »Was man bisher als Mangansäure angegeben hat, war entweder übermangansaures Kali oder übermangansaure Baryterde.« — Ich hielt es damals nicht für nöthig, hierauf etwas zu erwiedern, weil Jeder, der meine vor mehreren Jahren bekannt gemachte Bereitungsart der Mangansäure (Schweigg. Journ. Bd. XLI S. 258) durchliest, sogleich bemerken mufs, dafs jene Behauptung Mitscherlich's auf einem Versehen beruhe. Da nun aber dieses Versehen auch von einem anderen sehr achtbaren Chemiker begangen wird, so finde ich mich veranlafst, dasselbe zu berichtigen. Zu diesem Zwecke ist weiter nichts nöthig, als die eigenen Worte meiner oben angeführten Abhandlung zu citiren. Bei der Angabe meiner Darstellungsweise der Mangansäure durch Zersetzung von mangansaurem Baryt mit kohlensaurem Gas bemerkte ich, dafs die Flüssigkeit zuerst *sauren kohlensauren und sauren mangansauren Baryt* enthalte, und fuhr dann weiter fort, wie folgt: »Um den kohlensauren Baryt abzu-

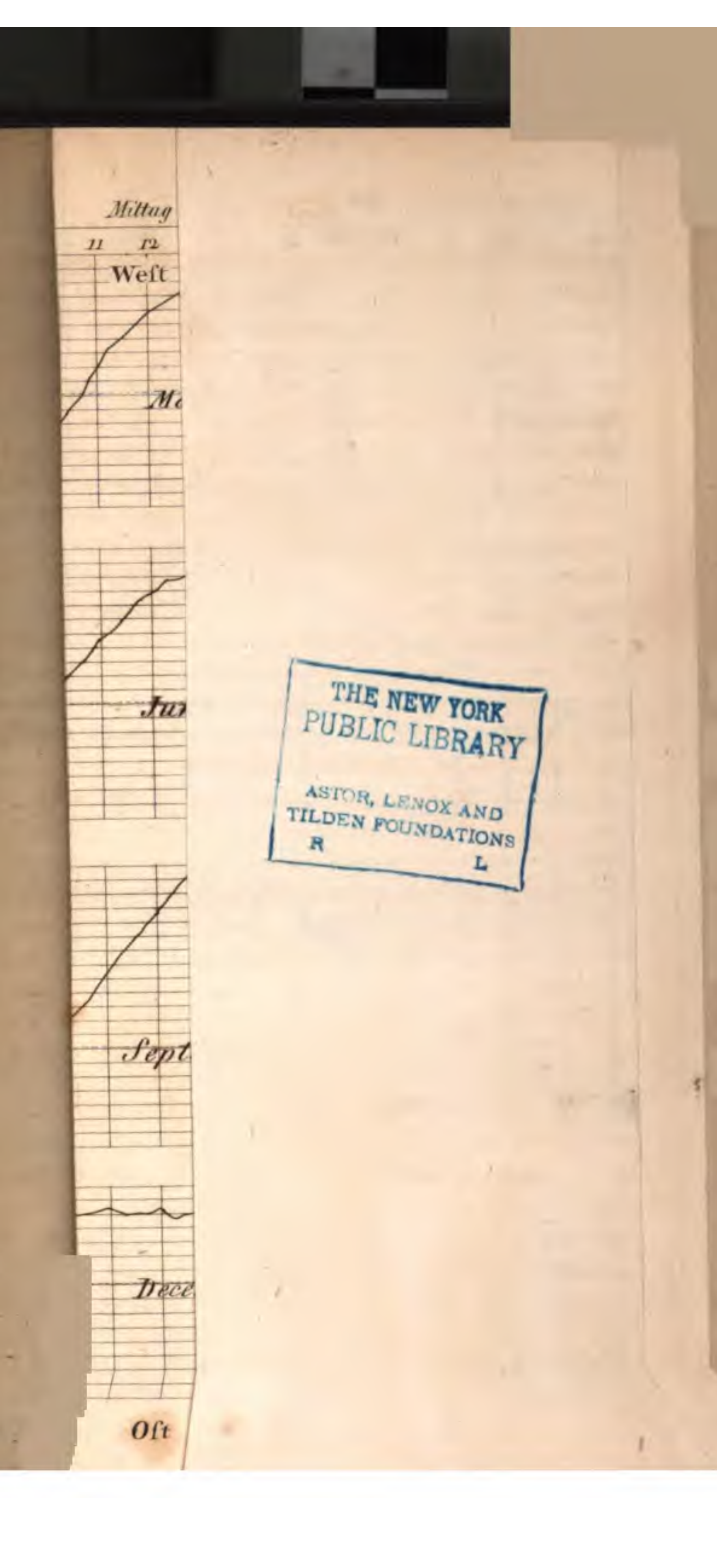
scheiden, wurde sie (die noch unreine Mangansäure) wenigstens während einer Viertelstunde im starken Kochen erhalten. Die von dem Bodensatze abgegossene oder filtrirte Flüssigkeit hielt noch eine geringe Menge Baryt, der folglich in Verbindung mit Mangansäure war. *Er wurde leicht durch sorgfältigen Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure abgeschieden.*« (Schw. Journ. Bd. XLI S. 259.) Es geht hieraus auf das Klarste hervor, dafs die von mir bereitete Mangansäure vollkommen frei von Baryt war. — Wenn es auch im Interesse der Wissenschaft sehr gleichgültig ist, ob E. Mitscherlich, oder ich, oder ein anderer Chemiker die reine Mangansäure (Uebermangansäure) zuerst dargestellt habe, so ist es doch auch leicht begreiflich, dafs man sich nicht gern eines Irrthums beschuldigen läfst, der in der That nicht existirt. Aus diesem Gesichtspunkte mögen die obigen Zeilen Entschuldigung finden.

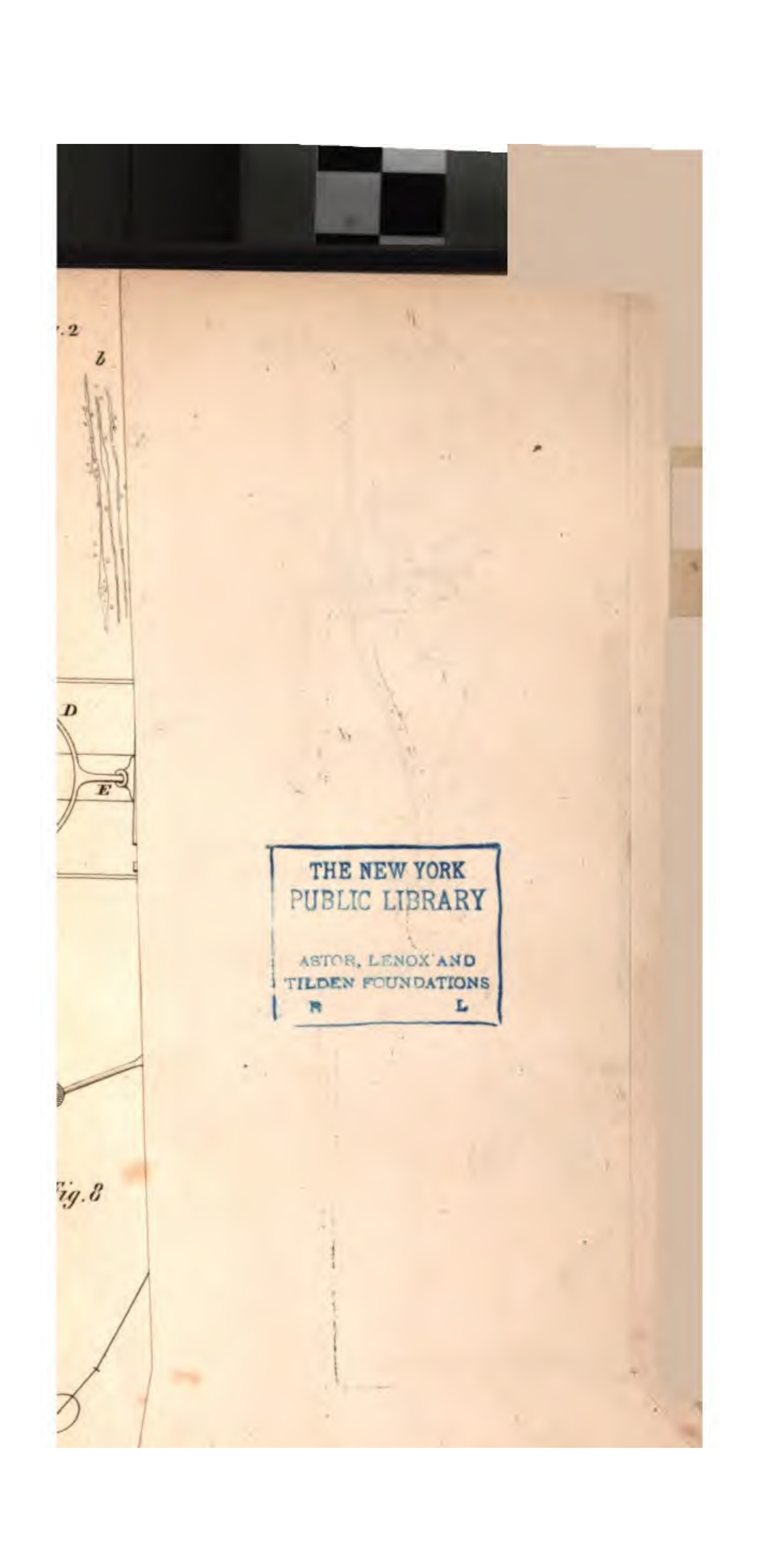
Fromherz.

Berichtigungen.

S. 80 Z. 13 v. u. st. $\frac{1}{320000}$ l. $\frac{1}{3200}$.
S. 424 Z. 9. v. o. st. $C^4H^8+H^2O$ l. $C^4H^8+2H^2O$.
S. 533 Z. 9 v. u. st. Nickelerz l. Nadelerz.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.


Mittag
11
12
West
Ma
Jun
Sept
Dece
Ost


.2
b
D
E
Fig.8

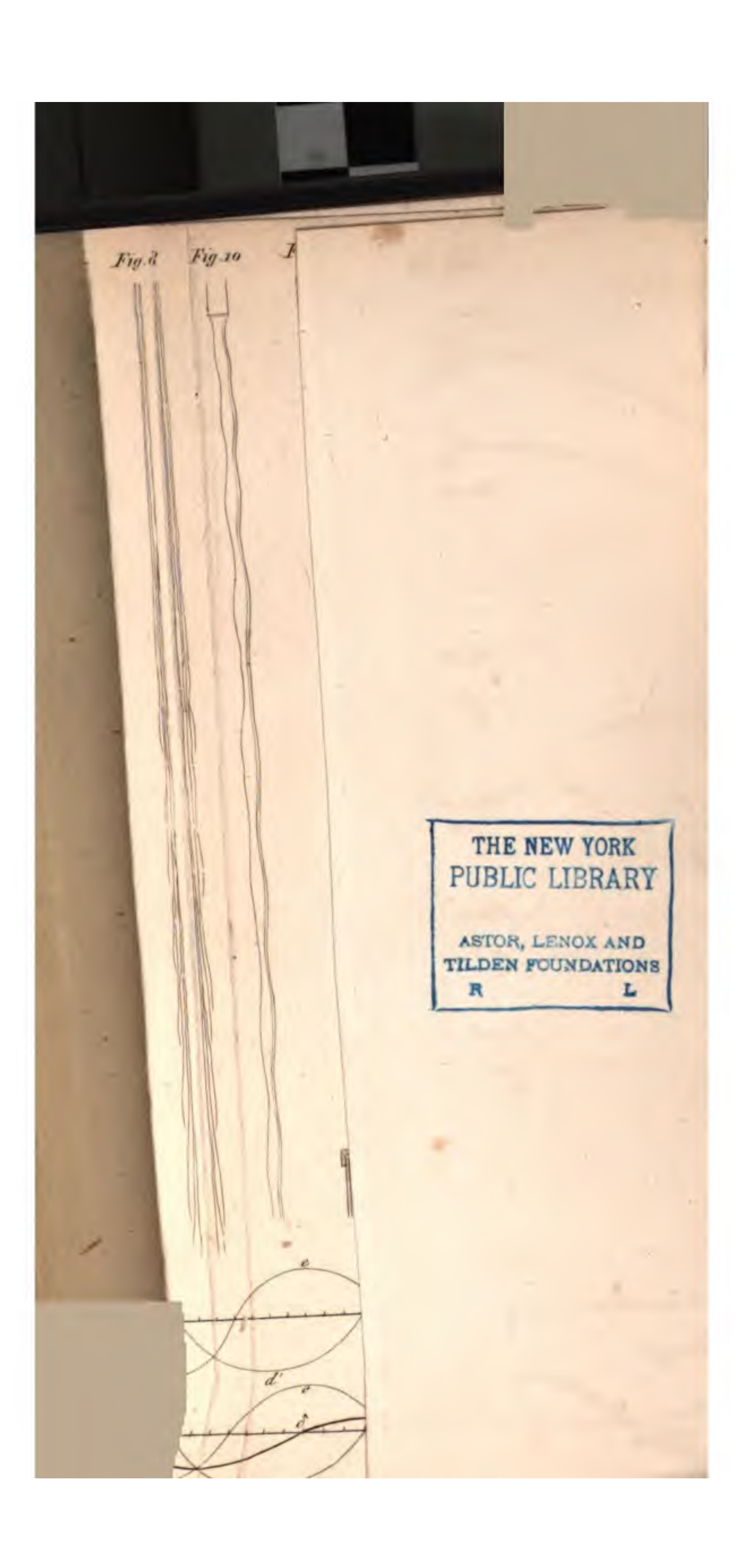

Fig. 8
Fig. 10
e
d'
e
δ

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7









EP 2 5 1935